

Rec'd PCT/PTO 18 MAR 2005

528, 333

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029016 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 67/03**,
69/52, 69/24, C11C 3/04

Hamburg (DE). **GROOS, Hans** [DE/DE]; Am Reitplatz
30, 26605 Aurich (DE). **PHILIPPSEN, Arne** [DE/DE];
Schlosslohne 12, 26789 Leer (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/009965**

(74) Anwälte: **SCHRELL, Andreas** usw.; Leitzstrasse 45,
70469 Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. September 2003 (08.09.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, ID,
IN, LT, LV, PL, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 43 700.9 20. September 2002 (20.09.2002) **DE**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **OELMÜHLE LEER CONNEMANN GMBH &
CO.** [DE/DE]; Sägemühlenstrasse 45, 26789 Leer (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CONNEMANN,**
Joosten [DE/DE]; Bergmannstrasse 9, 26789 Leer (DE).
FISCHER, Jürgen [DE/DE]; Thörlstrasse 24, 21075

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING BIODIESEL**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON BIODIESEL**

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of biodiesel from biogenous initial mixtures containing fat or oil and having a high proportion of free fatty acids. The invention also relates to a device for producing biodiesel.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biodiesel aus biogenen fett- oder öl-haltigen Ausgangsgemischen mit einem hohen Anteil freier Fettsäuren sowie eine Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/029016 A1

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biodiesel aus biogenen fett- oder öl-haltigen Ausgangsgemischen mit einem hohen Anteil freier Fettsäuren sowie eine Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel.

Seit geraumer Zeit besteht wachsendes Interesse, auf Erdöl-Basis hergestellte Kraftstoffe durch preiswerte und umweltschonende Alternativen zu ersetzen. Ein ständig wachsender Pkw- und Lkw-Bestand, gekoppelt mit abnehmenden Erdölvorkommen und daraus resultierenden höheren Herstellungskosten, gaben den Anstoß, nach alternativen Kraftstoffen zu suchen. Eine der möglichen Alternativen stellen Pflanzenöle dar, wobei in Mitteleuropa überwiegend Rapsöl als Ausgangsprodukt in Betracht kommt.

Pflanzenöle müssen vor der Verwendung als Kraftstoff für Dieselmotoren durch aufwändige Verfahrensschritte gereinigt werden. Durch Zusatz von Phosphorsäure oder Zitronensäure werden Lecithine, Kohlenhydrate und Proteine aus den Ölen entfernt. Danach wird das so behandelte Öl zur Entfernung des sogenannten Ölschlammes zentrifugiert. Zur Entfernung der freien Fettsäuren aus Rapsöl erfolgt eine Extraktion mit Natronlauge.

Pflanzenöle weichen von den technischen Eigenschaften von Dieselmotorkraftstoffen in mehreren Punkten ab. So weisen sie eine höhere Dichte als Dieselmotorkraftstoff auf. Die Cetanzahl (Zündwilligkeit) von Rapsöl ist geringer als die von Dieselmotorkraftstoff. Dadurch kann es zu einem ungleichmäßigen Laufverhalten des Motors kommen, wobei sich die Geräuschemission deutlich erhöht. Ferner ist die Viskosität von Rapsöl gegenüber der von Dieselmotorkraftstoff um ein Vielfaches höher. Die höhere Viskosität des Rapsöls führt zu einer schlechteren Zerstäubung und Verbrennung im Brennraum. Die Verwendung von

reinen Pflanzenölen führt daher in herkömmlichen Motoren zu Verkokungen, verbunden mit erhöhter Partikelemission.

Einige der Probleme, die bei der Verwendung von reinen Pflanzenölen in nicht entsprechend angepassten Motoren entstehen, lassen sich durch Umwandlung der in Ölen und Fetten enthaltenen Triglyceride beziehungsweise Fettsäureester des Glycerins in Fettsäurealkylester, insbesondere Methyl- oder Ethylester, lösen. So können diese auch als Biodiesel bezeichneten Ester relativ problemlos in nicht-modifizierten Dieselmotoren eingesetzt werden, wobei der Ausstoß von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln im Vergleich zu normalem Dieselkraftstoff wesentlich reduziert werden kann.

Auf der Basis von Pflanzenölen hergestellter Biodiesel ist jedoch aufgrund der Rohstoffpreise und der erforderlichen Raffinationsverfahren relativ teuer und kann preislich mit normalem Dieselkraftstoff nicht konkurrieren. Dies schränkt die Verwendung dieses Biodiesels als Kraftstoff in herkömmlichen Diesel-Motoren erheblich ein. Damit Biodiesel auf lange Sicht gegenüber normalem Diesel-Kraftstoff als konkurrenzfähiger Kraftstoff bestehen kann, ist es zwingend erforderlich, seine Herstellungskosten erheblich zu senken. Eine Möglichkeit zur Senkung der Herstellungskosten für Biodiesel besteht in der Verwendung von Ausgangsstoffen, die erheblich billiger als Rapsöl sind.

Zu diesen alternativen Rohstoffen gehören beispielsweise in Restaurants anfallende gebrauchte Öle und tierische Fettschmalze. Für die USA wird beispielsweise geschätzt, dass jährlich etwa 1,1 Mio. t davon anfallen (Haumann, Inform, 1(8) (1990), 722-725). Problematisch bei der Aufarbeitung solcher gebrauchten Öle und Fette ist jedoch, dass diese große Mengen freier Fettsäuren enthalten, die bei Veresterung unter Verwendung basischer Katalysatoren Seifen bilden. Diese Seifen können die Abtrennung des Biodiesels von dem

bei der basischen Umesterung als Nebenprodukt entstehenden Glycerin in erheblichem Maße beeinträchtigen. Daher wurde die Verwendung saurer Katalysatoren vorgeschlagen, die nicht zur Seifenbildung führen (Aksoy et al., JAOCS, 65 (1988), 936-938). Untersuchungen von Canakci und Van Gerpen (Transactions of ASAE, 42(5) (1999), 1203-1210) haben gezeigt, dass saure Katalysatoren freie Fettsäuren in deren Ester überführen können, zur Überführung von Triglyceriden in Biodiesel jedoch kaum geeignet sind.

Für die Herstellung von Biodiesel aus gebrauchten öl- und fetthaltigen Ausgangsmaterialien wurden mehrere Verfahren entwickelt. Haas et al. beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Biodiesel aus Soapstock (Seifenstock), wobei zunächst alle Fettacyl ester-Bindungen im Ausgangsmaterial durch Verseifung hydrolysiert werden. Nach Entfernung von Wasser werden dann die resultierenden freien Fettsäuren sauer verestert (Haas et al., Energy & Fuels, 15 (2001), 1207-1212). Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass im Verhältnis zum Fettsäuregemisch relativ große Mengen an Methanol und Schwefelsäure angewandt werden müssen (Verhältnis Fettsäuregemisch zu Methanol zu Schwefelsäure molar etwa 1:30:5 oder gewichtsmäßig etwa 1:4:2), was nicht mehr als wirtschaftlich angesehen werden kann. Bei einem alternativen Verfahren werden zunächst die freien Fettsäuren des Ausgangsmaterials mittels saurer Veresterung in die Ester überführt und danach die Fettsäuretriglyceride einer basischen Umesterung unterworfen werden (Canakci und Van Gerpen, 1999). Das Verfahren ist so ausgelegt, dass bezogen auf einen Feedstock mit der Säurezahl 66 gewichtsmäßig 10% Schwefelsäure und etwa 400% Methanol (Methanol zu Fettsäuregemisch im Molverhältnis 40:1) eingesetzt werden, um damit eine Veresterung auf eine Säurezahl von 2,0 zu erreichen. Die Ausbeuten variieren dabei zwischen 75% und 80%. Ein erheblicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass das bei der Veresterung der freien Fettsäuren mit Alkohol entstehende Wasser die nachfolgende

basische Umesterung stark beeinträchtigen beziehungsweise sogar vollständig verhindern kann.

Insgesamt zeigt sich, dass aus gebrauchten Fetten und Ölen hergestellter Biodiesel häufig nicht den Anforderungen entspricht, die an Kraftstoffe gestellt werden. So ist beispielsweise der Gehalt an freiem und gebundenem Glycerin bei einigen der im Stand der Technik auf der Basis gebrauchter Öle und Fette hergestellten Biodiesel viel zu hoch. Auch stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung des hergestellten Biodiesels in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial starken Schwankungen unterworfen ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, kostengünstige Verfahren und Mittel zur Herstellung von Biodiesel auf der Basis unterschiedlichster biogener öl- und fetthaltiger Ausgangsmaterialien, insbesondere gebrauchter Öle und Fette, bereitzustellen, die eine effizientere Überführung der Ausgangsmaterialien in Biodiesel erlauben und die Herstellung eines normgerechten Biodiesels ermöglichen, der ohne weitere Aufarbeitungsschritte direkt als Kraftstoff verwendbar ist.

Die vorliegende Erfindung löst das ihr zugrunde liegende Problem durch die Bereitstellung eines drucklosen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern höherer Fettsäuren, insbesondere Biodiesel, aus freie Fettsäuren enthaltenden Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemischen mit integrierter Kombination von saurer Veresterung und basischer Umesterung umfassend

a) ein- oder mehrmaliges Verestern der freien Fettsäuren in jeweils separaten, miteinander verbundenen Veresterungsvorrichtungen mit einem C₁- bis C₄-Monoalkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators und Glycerin als Schleppmittel bei 60°C bis 65°C unter Bildung eines Veresterungsgemisches,

- b) teilweises Aufreinigen des Veresterungsgemisches durch teilweises Abtrennen von Schleppmittel, saurem Katalysator und nicht-umgesetztem C₁- bis C₄-Monoalkohol,
- 5 c) mindestens zweimaliges Umestern der Fettsäuretriglyceride in jeweils separaten, miteinander verbundenen Umestervorrichtungen mit einem C₁- bis C₄-Monoalkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators bei 60°C bis 65°C unter Bildung eines Umesterungsgemisches, und
- 10 d) Aufreinigen des Umesterungsgemisches durch Abtrennen von basischem Katalysator, nicht-umgesetztem C₁- bis C₄-Monoalkohol und des bei der Umesterung gebildeten Glycerins durch Behandlung mit Wasser in mindestens einem Separator und anschließendes Trocknen,
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass der zum Verestern eingesetzte C₁- bis C₄-Monoalkohol, das zum Verestern eingesetzte Schleppmittel Glycerin und das zur Aufreinigung des Umesterungsgemisches eingesetzte Wasser zumindest teilweise aus den Veresterungs- und Umesterungsgemischen rückgewonnen werden und dass die sauren und basischen Katalysatoren nach Aufreinigung aus den Veresterungs- und Umesterungsgemischen unter Bildung eines als Düngemittel geeigneten Salzes umgesetzt werden.
- 20

Die vorliegende Erfindung löst das ihr zugrunde liegende technische Problem auch durch die Bereitstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, das heißt einer Vorrichtung, die eine integrierte Kombination von Einheiten zur sauren Veresterung und basischen Umesterung aufweist.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens erlauben in einfacher und kostengünstiger Weise die Herstellung von Biodiesel aus einer Vielzahl gereinigter oder ungereinigter öl- und/oder fetthaltiger Aus-

30

gangsmaterialien. Vorzugsweise werden insbesondere gebrauchte Öle oder Fette mit unterschiedlichem Gehalt an freien Fettsäuren, beispielsweise Frittieröle, technischer Talg, Schlachtabfälle etc eingesetzt, die gegenüber den üblicherweise zur Herstellung von Biodiesel verwendeten Ausgangsmaterialien, wie Rapsöl, äußerst preiswert sind. Diese Ausgangsmaterialien werden, nachdem sie gegebenenfalls vorgereinigt wurden, um beispielsweise Schleimstoffe oder unlösliche Partikel wie Knochen etc. zu entfernen, mindestens einmal und vorzugsweise mehrmals einer sauren Veresterung mit einem C₁- bis C₄-Monoalkohol unter Verwendung eines sauren Katalysators und eines Schleppmittels unterworfen. Durch die ein- oder mehrmalige saure Veresterung werden die in den Ausgangsmaterialien vorhandenen freien Fettsäuren nahezu vollständig in ihre entsprechenden Alkylester überführt. Das auf diese Weise erhaltene Veresterungsgemisch, das die Alkylester der freien Fettsäuren und die als Fettsäuretriglyceride vorliegenden Öle und Fette enthält, wird, nachdem zumindest ein Teil des nicht-umgesetzten Monoalkohols, des verwendeten sauren Katalysators und des Schleppmittels entfernt wurde, dann direkt mindestens einer zweimaligen basischen Umesterung mit dem gleichen C₁- bis C₄-Monoalkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators unter Freisetzung von Glycerin unterworfen. Durch die mehrmalige basische Umesterung werden nahezu alle im Ausgangsgemisch enthaltenen Fettsäuretriglyceride in die Alkylester der in den Triglyceriden gebundenen höheren Fettsäuren überführt. Dabei wird ein Umesterungsgemisch erhalten, das die Alkylester der freien Fettsäuren und die Alkylester der im Ausgangsmaterial als Glyceride gebundenen Fettsäuren umfasst. Durch die hintereinander durchgeführten mehrmaligen Veresterungs- und Umesterungsreaktionen wird eine nahezu 100%-ige Umsetzung der eingesetzten Ausgangsgemische zu Biodiesel erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens erlauben in vorteilhafter Weise auch die gleichzeitige Verwendung mehrerer unterschiedli-

cher Ausgangsmaterialien mit einem unterschiedlichen Gehalt an freien Fettsäuren. Erfindungsgemäß besteht die Möglichkeit, zunächst ein Ausgangsmaterial mit einem hohen Anteil freier Fettsäuren zu verestern. Das dabei erhaltene Veresterungsgemisch kann
5 dann in vorteilhafter Weise mit einem Ausgangsgemisch, das von vorn herein kaum Fettsäuren enthält, gemischt und dann umgeestert werden. Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, solche unterschiedlichen Ausgangsmaterialien vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu mischen und dann gemeinsam zu
10 verestern und danach umzuestern.

Die Anzahl der durchzuführenden Veresterungs- und Umesterungsreaktionen richtet sich dabei insbesondere nach der Beschaffenheit, beispielsweise der Zusammensetzung wie dem Gehalt an freien Fettsäuren und Fettsäuretriglyceriden, und nach der Reinheit der
15 eingesetzten Ausgangsgemische. Erfindungsgemäß ist beispielsweise vorgesehen, dass ein Ausgangsmaterial mit einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren und einem niedrigen Gehalt an Fettsäuretriglyceriden mehr Veresterungsreaktionen und weniger Umesterungsreaktionen unterworfen wird als ein Ausgangsmaterial mit einem ge-
20 ringeren Gehalt an freien Fettsäuren und einem höheren Gehalt an Fettsäuretriglyceriden. Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des anmeldungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der umzusetzenden unter-
25 schiedlichen Ausgangsmaterialien sehr einfach umgerüstet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist beispielsweise vorgesehen, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung insgesamt etwa 10 Kolonnen zur Veresterung und Umesterung der
Ausgangsmaterialien umfasst. Weist das Ausgangsmaterial einen
30 sehr hohen Anteil an freien Fettsäuren, aber einen sehr geringen Anteil an Fettsäuretriglyceriden auf, so können beispielsweise 8 der Kolonnen zur sauren Veresterung verwendet werden, aber nur 2 Kolonnen zur basischen Umesterung. Enthält das Ausgangsmaterial

jedoch einen relativ geringen Anteil an freien Fettsäuren und einen relativ hohen Anteil an Fettsäureglyceriden auf, so können beispielsweise 4 der Kolonnen zur Veresterung und 4 bis 6 der Kolonnen zur basischen Umesterung verwendet werden. Erfindungsgemäß ist es aber auch möglich, einige der Kolonnen der erfindungsgemäßen Vorrichtung vollkommen abzuschalten und weniger Veresterungs-und/oder Umesterungsreaktionen durchzuführen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung erlaubt somit eine beliebige Einteilung der Kolonnen in Abhängigkeit insbesondere vom Fettsäuregehalt der verwendeten Ausgangsmaterialien.

Der erfindungsgemäß hergestellte Biodiesel weist eine hohe Reinheit bei niedrigster Säurezahl und äußerst geringem Glycerin-Gehalt auf und erfüllt sämtliche an einen Biodiesel gestellte Qualitätskriterien. So werden beispielsweise die nach dem europäischen Kraftstoffstandard EN 14214 gestellten Qualitätskriterien erfüllt, mit Ausnahme des so genannten CFPP (Kälte-Eigenschaft), der vom Rohmaterial vorgegeben ist und nur durch geeignete Additive beeinflussbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Biodiesel und die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens erlauben in vorteilhafter Weise erhebliche Einsparungen an Energie und Verbrauchsmaterialien gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verfahren beziehungsweise Vorrichtungen zur Herstellung von Biodiesel. Die Energie-Einsparungen ergeben sich einerseits aus den relativ geringen Reaktionstemperaturen von 60°C bis 65°C und andererseits insbesondere aus der Tatsache, dass die einzelnen Reaktionsschritte bei Normaldruck durchgeführt werden, d.h. es muss keine Energie zur Erzeugung eines hohen Druckes aufgewendet werden. Die Einsparung an Materialien ergeben sich beispielsweise aus der Tatsache, dass ein ständig zu erneuernder Teilstrom des Katalysatorkreislaufs der Veresterung gleichzeitig zur Neutralisation des basischen Katalysators der Umesterung verwen-

det wird und dass Methanol, bezogen auf die Ausgangsmenge an Fettsäuregemisch, in einem Anteil von nur etwa 25% eingesetzt werden muss, wobei die Ausbeute des Gesamtverfahrens dennoch 100% beträgt. Die Einsparungen an Verbrauchsmaterialien, d.h. den
5 Materialien und Mitteln, die zur Durchführung der einzelnen Reaktionsschritte eingesetzt werden, ergeben sich auch insbesondere aus der Tatsache, dass das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung in besonders vorteilhafter Weise eine Aufreinigung und Rückgewinnung der eingesetzten Materialien und
10 Mittel erlauben, so dass diese anschließend wieder in den entsprechenden Reaktionsschritten eingesetzt werden können. Vorteilhafterweise erfolgen die Aufreinigungsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens im Kreislauf, so dass eine Mehrfachnutzung der aufgereinigten Mittel ermöglicht wird. So kann beispielsweise das bei der
15 sauren Veresterung verwendete Schleppmittel Glycerin nahezu vollständig aus den bei der Veresterung und Umesterung entstehenden Gemischen zurückgewonnen werden. Auch der bei den Reaktionen nicht umgesetzte C₁- bis C₄-Monoalkohol wird aus den Veresterungs- und Umesterungsgemischen zurückgewonnen und nach Rückführung erneut verwendet, insbesondere bei der sauren Veresterung. Auch das in Aufreinigungsschritten verwendete Wasser beziehungsweise das bei der sauren Veresterung anfallende Reaktionswasser kann nach Aufreinigung im Kreislauf rückgeführt und erneut
20 verwendet werden, wodurch der Wasserverbrauch reduziert wird. In vorteilhafter Weise gestattet das erfindungsgemäße Verfahren auch eine schadlose Entsorgung der für die Veresterungs- beziehungsweise Umesterungsreaktionen eingesetzten sauren und basischen Katalysatoren, wobei diese aus den Umsetzungsgemischen gewonnen und miteinander umgesetzt werden, wobei als Düngemittel verwendbare Salze gebildet werden. Das heißt, das erfindungsgemäße
25 Verfahren zur Biodiesel-Herstellung und die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens dienen gleichzeitig auch zur Herstellung von Düngemitteln.
30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Biodiesel und die erfindungsgemäße Vorrichtung erlauben somit eine besonders umweltfreundliche Herstellung von Biodiesel. Einerseits werden ökologisch bedenkliche Ausgangsgemische einer Wiederverwertung
5 zugeführt und andererseits werden die bei der Herstellung eingesetzten Mittel und Materialien rückgewonnen und im Kreislauf rückgeführt, so dass die Umwelt nicht mit Schadstoffen belastet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Biodiesel sieht also vor, dass fett- und/oder ölhaltige Ausgangsgemische mit
10 freien Fettsäuren durch mehrmaliges saures Verestern und mehrmaliges basisches Umestern zu Biodiesel umgesetzt werden.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter "Biodiesel" ein Gemisch aus Monoalkyl-Estern von Fettsäuren verstanden, das aus öl- und/oder fetthaltigen Ausgangsgemischen gewonnen und in Dieselmotoren direkt als Kraftstoff eingesetzt werden
15 kann.

Unter „freie Fettsäuren enthaltenden Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemische“ werden Zusammensetzungen verstanden, die Fette und Öle sowie nicht gebundene freie Fettsäuren enthalten und
20 die mittels Veresterung und/oder Umesterung in Biodiesel überführt werden können. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der Anteil von Fetten und Ölen an der Gesamtzusammensetzung 0% bis 100%, vorzugsweise mindestens 20%, bevorzugter mindestens 30% und am stärksten bevorzugt mehr als 40% beträgt und der Anteil
25 freier Fettsäuren bei 100% bis 0%, vorzugsweise mindestens bei 1% liegt. Unter „freien Fettsäuren“ werden ungesättigte oder gesättigte Alkancarbonsäuren mit unverzweigter Kohlenstoff-Kette verstanden, die in den Ausgangsgemischen chemisch nicht gebunden sind. Fettsäuren mit 1 bis 7 C-Atomen werden als niedere Fettsäuren bezeichnet, Fettsäuren mit 8 bis 12 C-Atomen als mittlere Fettsäuren
30 und Fettsäuren mit mehr als 12 C-Atomen als höhere Fettsäuren.

Erfindungsgemäß kann es sich bei den freien Fettsäuren sowohl um niedere und mittlere als auch um höhere Fettsäuren handeln.

5 Unter „Fetten und Ölen“ werden feste, halbfeste oder flüssige Fettsäuretriglyceride insbesondere des Pflanzen- oder Tierkörpers verstanden, die chemisch im Wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehen. Fette und Öle sind wasserunlöslich und weisen stets eine geringere Dichte als Wasser auf. Während pflanzliche Fette und Öle praktisch ausschließlich geradkettige Fettsäuren enthalten, spielen
10 bei tierischen Fetten und Ölen jedoch auch Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoff-Zahl eine Rolle. Die in pflanzlichen Fetten und Ölen vorkommenden ungesättigten Fettsäuren liegen in der cis-Form vor, während tierische Fettsäuren häufig trans-konfiguriert sind.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass insbesondere gebrauchte oder ungebrauchte, ungereinigte oder gereinigte pflanzliche, tierische oder technische Öle oder Fette oder Gemische davon mit einem Anteil freier Fettsäuren von 0 % bis 100 %, vorzugsweise von über 1%, als Ausgangsgemische verwendet werden können. Unter „gebrauchten Fetten und Ölen“ werden fett- oder ölhaltige Materialien verstanden, die nach Gewinnung aus entsprechenden pflanzlichen oder tierischen Ausgangsmaterialien insbesondere zu technischen Zwecken oder Zwecken der Nahrungsmittelherstellung verwendet wurden und die infolge dieser Verwendung chemisch modifiziert oder unmodifiziert sein oder zusätzliche Inhaltsstoffe, die insbesondere im Zusammenhang mit dieser Verwendung stehen, aufweisen können. Unter „ungebrauchten Fetten und Ölen“ werden fett- oder ölhaltige Materialien verstanden, die nach ihrer Gewinnung aus den entsprechenden pflanzlichen oder tierischen Ausgangsmaterialien noch keinem anderen technischen Zweck zugeführt wurden oder
20 die noch nicht zum Zwecke der Nahrungsmittelherstellung zugeführt wurden und die daher nur Inhaltsstoffe aufweisen, die aus den Ausgangsmaterialien stammen beziehungsweise die mit der Gewinnung
25
30

aus den Ausgangsmaterialien im Zusammenhang stehen. „Gereinigt“ bedeutet, dass die pflanzlichen, tierischen oder technischen Fette oder Öle vor ihrer Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren zum Zwecke der Aufreinigung und/oder Konzentrierung der freien Fettsäuren oder Fettsäuretriglyceride vorbehandelt wurden, um andere Inhaltsstoffe, beispielsweise Proteine, Farbstoffe, etc. zu entfernen. „Ungereinigt“ bedeutet daher, dass die pflanzlichen, tierischen oder technischen Fette oder Öle vor ihrer Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren keiner derartigen Vorbehandlung unterzogen wurden. „Pflanzliche Öle und Fette“ sind solche, die zum überwiegenden Teil aus pflanzlichen Ausgangsmaterialien wie Samen, Wurzeln, Blättern oder anderen geeigneten Pflanzenteilen stammen. Tierische Fette oder Öle stammen zum überwiegenden Teil aus tierischen Ausgangsmaterialien, wie tierischen Organen, Geweben oder anderen Körperteilen oder Körperflüssigkeiten wie Milch. „Technische Öle und Fette“ sind solche, die insbesondere aus tierischen oder pflanzlichen Ausgangsmaterialien gewonnen und für technische Zwecke aufbereitet wurden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten gebrauchten oder ungebrauchten, ungereinigten oder gereinigten Öle und/oder Fette sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Soapstock, Brown Grease, Yellow Grease, technischem Talg, technischem Schmalz, Frittierölen, Tierfett, Speisetalg, pflanzlichen Rohölen, beispielsweise rohem Palmöl, tierischen Rohölen oder -fetten oder Gemischen davon.

Unter „Soapstock“ (Seifenstock) wird ein bei der Verarbeitung von pflanzlichen Ölen anfallendes Nebenprodukt verstanden, insbesondere ein Nebenprodukt von Speiseöl-Raffinerien auf der Basis von Soja-, Rüb- oder Sonnenblumenöl. Soapstock weist einen Anteil von freien Fettsäuren von etwa 50% bis 80% auf.

Unter „Brown Grease“ wird ein tierfetthaltiges Abfallprodukt verstanden, das einen Anteil von freien Fettsäuren von über 15% bis 40% aufweist. „Yellow Grease“ enthält etwa 5% bis 15% freie Fettsäuren.

- 5 Unter „technischem Talg“ und „technischem Schmalz“ werden tierische Fette verstanden, die für technische Zwecke hergestellt und nach dem Trocken- oder Nassschmelzverfahren beispielsweise aus Schlachtabfällen gewonnen werden. Technische Talge werden nach ihrer Säurezahl bewertet und gehandelt, wobei der Gehalt an freien Fettsäuren je nach Qualität zwischen 1 und 15 bis 20 Gew.-% und
- 10 teilweise noch höher liegt. Technische Talge weisen im Allgemeinen eine Säurezahl von etwa 10 bis 40 oder noch höher auf. Dazu gehören unter anderem technischer Rindertalg, US fancy tallow, US bleachable fancy tallow, US special tallow, US Talg A und Tierkörperfette.
- 15 Zu den „Tierfetten“ gehören insbesondere bei der Verwertung von Geflügel-, Rinder-, Schweine-, Fisch- und Meeressäuger-Körpern abfallende fetthaltige Produkte, beispielsweise Solarstearin, ein fester Rückstand, der nach dem Auspressen von Schmalzöl aus Schweineschmalz verbleibt. Unter „ungereinigten pflanzlichen Roh-
- 20 ölen“ werden flüssige oder feste Zusammensetzungen verstanden, die aus pflanzlichen Ausgangsmaterialien durch Pressen gewonnen werden, wobei sie keine andere Behandlung erfahren haben als Absetzen in allgemein üblichen Zeiträumen und Abschleudern oder Filtern, bei dem zur Trennung des Öls von festen Bestandteilen nur
- 25 mechanische Kräfte wie Schwerkraft, Fliehkraft oder Druck eingesetzt werden. „Ungereinigte pflanzliche Rohöle“ können auch durch Extraktion gewonnene flüssige oder feste pflanzliche Öle sein, wenn sich deren Beschaffenheit weder durch Geruch, Farbe oder Geschmack noch durch besondere festgelegte analytische Daten von
- 30 den entsprechenden, mittels Pressen gewonnenen pflanzlichen Ölen unterscheidet. Der Anteil freier Fettsäuren in ungereinigten pflanzlichen Fetten und Ölen ist unterschiedlich. So weist rohes Palmöl ei-

nen Anteil freier Fettsäuren von etwa 5% bis etwa 15% auf. Zu den „ungereinigten pflanzlichen Rohölen“ gehören beispielsweise auch erntefrische Rohöle von Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Palmkern- und Kokosfett mit einem Anteil freier

5 Fettsäuren von 2 % bis 3 %. Selbstverständlich können auch gereinigte pflanzliche Öle, beispielsweise Raffinate oder Halbraffinate, der vorstehend genannten pflanzlichen Öle als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

10 Zu tierischen Rohölen oder -fetten gehören beispielsweise Milchfett, Wollfett, Rindertalg, Schweineschmalz, Fischöle, Fischtran, und ähnliche. Auch diese tierischen Fette oder Öle können erfindungsgemäß in gereinigter oder ungereinigter Form als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Biodiesel eingesetzt werden.

15 In einer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die ungeereinigte freie Fettsäuren enthaltenden Ausgangsgemische vor dem ersten Veresterungsschritt gereinigt werden. Die Vorreinigung kann unter Verwendung üblicherweise auf dem Fachgebiet verwendeter

20 Reinigungsverfahren für Fette und Öle wie Klären, Filtration, Behandlung mit Bleicherden oder Behandlung mit Säuren oder Alkali zur Abtrennung störender Verunreinigungen wie Proteine, Phosphatide und Schleimstoffe erfolgen.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die gegebenenfalls vorgereinigten beziehungsweise vorbehandelten fett- und/oder ölhaltigen

25 Ausgangsgemische in einem ersten Schritt ein- oder mehrmals mit einem C₁- bis C₄-Monoalkohol, insbesondere Methanol oder Ethanol, verestert und in einem zweiten Schritt mindestens zweimal mit dem gleichen C₁- bis C₄-Monoalkohol umgeestert werden. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer „Veresterung“ die zur Bildung eines Esters führende Umsetzung eines Alkohols mit einer Säure, insbesondere einer freien Fettsäure verstan-

30

den. Bei der erfindungsgemäßen Veresterung werden die freien Fettsäuren der Ausgangsmaterialien daher in die Alkylester der freien Fettsäuren überführt. Unter einer „Umesterung“ wird eine Umsetzung verstanden, bei der ein Ester, insbesondere ein Fettsäuretriglycerid, in einen anderen Ester, insbesondere einen Alkylester einer höheren Fettsäure, übergeführt wird, beispielsweise durch Alkohololyse in Gegenwart von Säuren oder Alkalien.

Erfindungsgemäß ist insbesondere vorgesehen, dass die Veresterung der freien Fettsäuren in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt wird. „Katalysatoren“ sind Stoffe, die die Aktivierungsenergie zum Ablauf einer Reaktion herabsetzen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen. Saure Katalysatoren sind solche mit einem pH-Wert von weniger als 7. Erfindungsgemäß ist insbesondere die Verwendung von sauren, nicht flüchtigen Veresterungskatalysatoren vorgesehen, wobei vorzugsweise schwer flüchtige anorganische Säuren wie Schwefelsäure, organische Abkömmlinge davon sowie p-Toluolsulfonsäure oder andere geeignete sauren Substanzen eingesetzt werden können.

Vorteilhafterweise wird zur sauren Veresterung der C₁-C₄-Monoalkohol in einer solchen Menge zugesetzt, dass einerseits ein deutlicher Überschuss des Monoalkohols im Vergleich zu den zu veresternden freien Säuren vorliegt und dass andererseits am Ende der Veresterungsreaktion eine saubere Trennung in eine Öl- und eine Monoalkoholphase gewährleistet ist. Vorzugsweise werden C₁-C₄-Monoalkohole wie Methanol und Ethanol zur sauren Veresterung der freien Fettsäuren der Ausgangsgemische eingesetzt.

Erfindungsgemäß erfolgt die Veresterung der freien Fettsäuren des Ausgangsgemisches unter Verwendung von Glycerin als Schleppmittel. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem „Schleppmittel“ ein im Allgemeinen inerte Stoff verstanden,

der dazu dient, eine Komponente eines Gemisches anzureichern, ohne mit dieser eine feste Bindung einzugehen. Das Schleppmittel hilft bei der Phasentrennung durch Verstärken des Trenneffektes und dient zur Einstellung der Dichte einer Phase sowie zum Abfangen des Reaktionswassers. Erfindungsgemäß wird als Schleppmittel Glycerin eingesetzt. Glycerin ist Bestandteil der Fettsäuretriglyceride und wird in den nachfolgenden Umesterungsreaktionen der Fettsäuretriglyceride zu Alkylestern ohnehin freigesetzt. Erfindungsgemäß ist daher in besonders vorteilhafter Weise vorgesehen, dass das Schleppmittel Glycerin in den Umesterungsreaktionen gewonnen und in die vorgeschalteten Veresterungsreaktionen rückgeführt wird, so dass das Schleppmittel Glycerin im Wesentlichen nur zu Beginn des anmeldungsgemäßen Verfahrens zugegeben werden muss.

Erfindungsgemäß erfolgt die saure Veresterung der freien Fettsäuren bei einer Temperatur von etwa 60°C bis 65°C unter Normaldruck. Das heißt, bei der sauren Veresterung werden vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen gewählt. Die Reaktion der sauren Veresterung selbst wird in einem oder vorzugsweise mehreren Rührkesseln oder Kolonnen ausgeführt, die zu Kaskaden geschaltet sind und im Gleich- oder Gegenstrom der beiden Flüssigphasen durchströmt werden.

: In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung wird die saure Veresterung der freien Fettsäuren in einer als Kolonne ausgeführten Veresterungseinrichtung durchgeführt. „Kolonnen“ sind säulen- oder turmartige Reaktionsgefäße, die auch die Abtrennung mindestens einer Phase erlauben. Die erfindungsgemäß verwendeten Kolonnen können geeignete Kolonnen-Einbauten, wie verstellbare oder bewegliche Kolonnenböden, Füllkörper, Flüssigkeitsverteiler, geordnete Packungen aus Drahtgewebebändern, Rückflussverteiler und Tragroste aufweisen. Durch ihre langgestreckte Bauweise ermöglichen die erfindungsgemäß eingesetzten Kolonnen eine Pfropfenströmung und eine kontinuierlich zunehmende Gleichgewichtsverschiebung bei

bestimmten Umsetzungen im Gleich- oder Gegenstrom von zwei Phasen. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die zur Veresterung verwendeten Kolonnen im Gleichstrom von unten nach oben oder von oben nach unten oder auch im Gegenstrom durchströmt werden können, wobei die Kolonnen durch Umpumpen als Einzelreaktoren genutzt werden können.

Je nach Beschaffenheit des eingesetzten Fett- und/oder ölhaltigen Ausgangsgemisches werden die Fettsäuren der Ausgangsgemische erfindungsgemäß ein oder mehreren Schritten der sauren Veresterung in separaten Veresterungskolonnen unterworfen. Vorzugsweise erfolgt die saure Veresterung der Ausgangsgemische mindestens zweimal. Auf diese Weise wird eine nahezu 100%-ige Veresterung der in den Ausgangsmaterialien verfügbaren freien Fettsäuren erreicht. Die einzelnen Veresterungskolonnen sind hintereinander geschaltet und miteinander verbunden, wobei das in einer Kolonne erhaltene Veresterungsgemisch zur weiteren und zunehmenden Veresterung oder zum Erhalt einer abnehmenden Säurezahl in die nachgeschaltete Kolonne überführt wird. In die letzte nachgeschaltete Veresterungskolonne wird anschließend oder gleichzeitig ein frisches Gemisch von Schleppmittel, Monoalkohol und saurem Katalysator gegeben und anschließend wird mit diesem Gemisch die saure Veresterung der freien Fettsäuren in der vorgeschalteten Kolonne fortgeführt. Die beiden Phasen, das heißt das Fettsäuregemisch als leichte Phase und das mit dem Schleppmittel beschwerte Methanol-Katalysator-Gemisch als schwere Phase, werden vorzugsweise im Gegenstrom geführt. Zur Erzielung der erwünschten niedrigen Säurezahl des Veresterungsgemisches vor der Umesterungsreaktion enthalten die miteinander verbundenen Kolonnen unterschiedliche Konzentrationen des sauren Katalysators. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, dass die Konzentration des sauren Katalysators in den einzelnen Veresterungskolonnen unterschiedlich sein kann. Werden beispielsweise 3 Kolonnen zur Veresterung verwendet, so können die Konzentrationen des sauren Katalysators in diesen drei einzel-

nen Kolonnen bei 3 % bis 10 % (im Bereich hoher Säurezahlen des Fettsäuregemisches), 1 % bis 5 % (bei mittleren Säurezahlen) und 0,1 % bis 1,5 % (im Bereich der niedrigen Säurezahlen, zum Beispiel SZ 10 bis 0,5) liegen. Da die Gefahr einer Rückspaltung des gebildeten Esters besteht, wird mit abnehmendem Fettsäuregehalt eines Gemisches die Konzentration des eingesetzten sauren Katalysators vermindert. Gleichzeitig wird mit fallender Fettsäurekonzentration die Methanol-Konzentration erhöht. Das heißt, bei einem hohen Fettsäuregehalt erfolgt die Veresterung aus Gründen der Energieeinsparung bei der späteren Abtrennung des gebildeten Reaktionswassers durch destillative Aufreinigung bei einer geringen Methanol-Konzentration und einer hohen Konzentration des sauren Katalysators.

Erfindungsgemäß wird insbesondere im niedrigen Fettsäurebereich durch einen auf eine oder zwei Kolonnen beschränkten Eigenkreislauf des Methanol-Katalysator-Gemisches das Verhältnis Methanol zu Fettsäuregemisch auf das 2- bis 12-fache, vorzugsweise 4-fache bis 6-fache derjenigen Menge Methanol-Katalysator-Gemisch erhöht, die für das Fettsäuregemisch mit höherer Säurezahl im Eingangsreich der sauren Veresterung eingesetzt wird.

Da dieser Eigenkreislauf zur Erzielung einer möglichst niedrigen Säurezahl gleichzeitig einen möglichst niedrigen Gehalt an Reaktionswasser (deutlich unter 1% Wasser) aufweisen muss, wird dieser mengenmäßig erhöhte Kreislauf von Methanol-Schleppmittel-Katalysator-Gemisch über geeignete Wasserfänger wie Molekularsiebe oder Membranfilter geleitet, die ihrerseits apparativ mindestens zweifach vorhanden sind und wegen der Wasser-Anreicherung alternierend betrieben werden.

Erfindungsgemäß können auch mehrere oder jede der Veresterungskolonnen mit einem solchen Eigenkreislauf betrieben werden.

Erfindungsgemäß besteht auch die Möglichkeit, dass nach beendeter Veresterung in einer Kolonne das in dieser Kolonne erhaltene Veresterungsgemisch nur teilweise in die nachgeschaltete Kolonne überführt wird, während ein Teil des Veresterungsgemisches in eine vorgeschaltete Kolonne überführt und dort nochmals verestert wird. Das heißt, falls die einzelnen hintereinander geschalteten Kolonnen unterschiedliche, insbesondere abnehmende Konzentrationen des sauren Katalysators enthalten, wird erfindungsgemäß der Teil des erhaltenen Veresterungsgemisches, der in die nachgeschaltete Kolonne überführt wird, in Gegenwart einer geringeren Konzentration des sauren Katalysators weiterverestert, während der Teil des erhaltenen Veresterungsgemisches, der in die vorgeschaltete Kolonne überführt wird, in Gegenwart einer höheren Konzentration des sauren Katalysators verestert wird. Durch die Rückführung eines Teils eines erhaltenen Veresterungsgemisches in eine vorgeschaltete Kolonne kann die Löslichkeit des Methanol-Katalysator-Gemisches im ursprünglichen Triglycerid-Fettsäure-Gemisch und damit die Reaktionsgeschwindigkeit verbessert werden, dadurch wird insgesamt eine nahezu 100%-ige Veresterung der verfügbaren freien Fettsäuren erreicht.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das in jeder Kolonne nach beendeter Veresterung erhaltene Veresterungsgemisch vor Überführung in die nächste Veresterungs- beziehungsweise Umesterungskolonne vorgereinigt wird, um sicherzustellen, dass die nachfolgende Reaktion unter optimalen Bedingungen erfolgen kann. Beispielsweise kann so ein Teil der entstandenen Veresterungsprodukte, z.B. Reaktionswasser, entfernt werden, die die nachfolgende Reaktion eventuell beeinträchtigen. Insbesondere wird das in einer Veresterungseinheit erhaltene Veresterungsgemisch dadurch vorgereinigt, dass das Schleppmittel, der saure Katalysator, das während der Veresterung gebildete Wasser und der nicht umgesetzte C₁-C₄-Monoalkohol in Form eines Gemisches, das die schwere Phase bildet, mittels Phasentrennung von

dem in der leichten Phase befindlichen Veresterungsgemisch zumindest teilweise abgetrennt wird. Das bei der Vorreinigung mittels Phasentrennung abgetrennte Gemisch aus Schleppmittel, saurem Katalysator und Monoalkohol, d.h. die schwere Phase, wird in spezielle Vorrichtungen zur Aufreinigung und Trennung der Bestandteile des Gemisches überführt. In diesen Aufreinigungsvorrichtungen erfolgt also erfindungsgemäß eine spezifische Aufreinigung und Rückgewinnung der Bestandteile des Gemisches, also des Schleppmittels Glycerin, des sauren Katalysators und des Monoalkohols. Die so getrennten und aufgereinigten Bestandteile können dann erneut in erfindungsgemäßen Verfahrensschritten, insbesondere den sauren Veresterungsschritten, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß ist insbesondere vorgesehen, dass die schwere Phase umfassend sauren Katalysator, Schleppmittel und Monoalkohol, zunächst in eine Trocknungsvorrichtung überführt wird. In dieser Trocknungsvorrichtung werden der nicht-umgesetzte Monoalkohol und Wasser größtenteils von saurem Katalysator und Schleppmittel abgetrennt wird. Wasser wird in der Trocknungsvorrichtung entweder in Molekularsieben oder Mikrofiltern abgetrennt oder aber zusammen mit dem Monoalkohol als Wasser-Monoalkohol-Gemisch mittels Destillation abgedampft. Der in der Trocknungsvorrichtung abgetrennte Monoalkohol wird dann zur weiteren Aufreinigung in eine Rektifikationsvorrichtung überführt. Unter einer „Rektifikationsvorrichtung“ wird eine Vorrichtung zur Durchführung einer Gegenstrom- oder Kolonnendestillation verstanden, die eine Zerlegung flüssiger oder dampfförmiger Gemische dadurch ermöglicht, dass Flüssigkeit und Dampf unter unmittelbarer Berührung, beispielsweise an Füllkörpern, im Gegenstrom zueinander geführt werden. Der in der Rektifikationsvorrichtung gereinigte C₁-C₄-Monoalkohol weist einen Wasser-Anteil von etwa 1% bis 2% auf und kann dann aus der Rektifikationsvorrichtung wieder im Kreislauf in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt werden und steht dann erneut als Reaktand zur Verfügung. Das in der Veresterungsvorrichtung erneut verwendete rektifizierte Me-

thanol kann durchaus einen Wassergehalt von 1% bis 2% aufweisen, da während der Veresterung ohnehin Wasser entsteht, das dann vom Schleppmittel wieder entfernt wird. In der Rektifikation kann daher an Rücklauf und damit an Energie gespart werden.

- 5 Das in der Trocknungsvorrichtung erhaltene, größtenteils vom Wasser und Monoalkohol befreite Gemisch, das Schleppmittel, sauren Katalysator und Restmengen an Monoalkohol enthält, wird aus der Trocknungsvorrichtung abgeleitet, wobei ein Teil dieses Gemisches im Kreislauf direkt wieder in die Veresterungskolonnen rückgeführt werden kann, während ein kleiner Teilstrom dieses Gemisches in die
- 10 Ansäuerungs- und Umesterungsvorrichtung geleitet wird. Der für die Ansäuerungs- und Umesterung bestimmte Teilstrom des von Methanol und Reaktionswasser befreiten Schleppmittel-Katalysator-Gemisches wird in seiner Menge genau auf die Neutralisierung des basischen Katalysators in der seifenhaltigen schweren Phase der Umesterung und anschließende ausreichende Ansäuerung derselben abgestimmt. Nach Ansäuerung und hinreichender Verweilzeit zur Abscheidung von Fettsäuren aus den in der Umesterung teilweise gebildeten Seifen wird das Gemisch in einen Separator überführt. Im Separator werden die angefallenen Fettsäuren abgetrennt und in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt. Das verbleibende Restgemisch, das noch Glycerin und erhebliche Restmengen des C₁- bis C₄-Monoalkohol enthält, wird dann zur weiteren Aufreinigung aus dem Separator in eine Rektifikationsanlage überführt, in der die Restmengen des Monoalkohols abgetrennt und in gereinigter Form die Veresterungseinrichtungen rückgeführt werden.
- 15
20
25

- In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die letzte der hintereinander geschalteten Veresterungskolonnen als Extraktionskolonne ausgeführt sein kann. Das Veresterungsgemisch kann in der extraktionskolonne unter Verwendung von reinem Monoalkohol oder einem Monoalkohol-Schleppmittel-Gemisch extrahiert werden, wobei dem abwärtsströmenden Veresterungsgemisch auf-
- 30

strömender leichter Monoalkohol oder aufströmendes leichteres Monoalkohol-Schleppmittel-Gemisch entgegenkommt. Durch die Extraktion werden nicht-veresterte freie Fettsäuren entfernt, die dann im Kreislauf wieder zurück in eine der vorgeschalteten Veresterungskolonnen überführt und dort verestert werden können.

Das nach der letzten Veresterung in der letzten Veresterungskolonne beziehungsweise nach Extraktion in der Extraktionskolonne erhaltene Veresterungsgemisch zeichnet sich dadurch aus, dass nahezu alle freien Fettsäuren des Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemisches mit dem C₁-C₄-Monoalkohol verestert sind. Dadurch bedingt weist das erfindungsgemäß erhaltene Veresterungsgemisch vor Durchführung der Umesterungsreaktionen eine besonders niedrige Säurezahl auf, die vorzugsweise bei 0,5 bis 1 liegt. Ferner weist das erhaltene Veresterungsgemisch einen Wassergehalt von maximal 0,5 % auf.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das nach der Veresterung in der letzten Veresterungskolonne erhaltene Veresterungsgemisch mit einer Säurezahl von 0,5 bis 1 und einem Wassergehalt von maximal 0,5% zur basischen Umesterung der Fettsäureglyceride des Ausgangsgemisches in eine mit der letzten Veresterungskolonne verbundene nachgeschaltete Umesterungsvorrichtung überführt wird. Erfindungsgemäß erfolgt die basische Umesterung der Fettsäuretriglyceride mit einem C₁-C₄-Monoalkohol bei einer Temperatur von etwa 60°C bis 65°C unter Normaldruck, wobei die Alkylester der in den Fettsäuretriglyceriden gebundenen höheren Fettsäuren und Glycerin erhalten werden.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass dem Veresterungsgemisch vor der Umesterung ein oder mehrere insbesondere gereinigte Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemische zugegeben werden, die einen sehr geringen Anteil freier Fettsäuren, insbesondere von 0 % bis 1 % aufweisen und bei denen daher eine saure Veresterung nicht erforderlich ist. Vorzugsweise handelt es sich bei den dem Veresterungs-

gemisch zugegebenen gereinigten Ausgangsgemischen um Raffinate oder Halbraffinate pflanzlicher Öle, wie Rüßöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Palmkernfett, Kokosfett oder ähnliche, oder Raffinate oder Halbraffinate tierischer Öle und Fette, beispielsweise Fischöl und ähnliche, oder Gemische davon.

- Das nach der letzten Stufe der sauren Veresterung erhaltene Veresterungsgemisch und das/die gegebenenfalls zugegebene(n) gereinigte(n) Ausgangsgemisch(e) werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien erfindungsgemäß 2- bis 6-mal in hintereinander geschalteten, miteinander verbundenen separaten Umesterungsvorrichtungen umgeestert. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass auch die Umesterungsvorrichtungen als Kolonnen mit oder ohne Füllkörper ausgeführt sind.
- Die Fettsäuretriglyceride werden vorzugsweise mit dem gleichen C₁-C₄-Monoalkohol umgeestert, der zur sauren Veresterung der freien Fettsäuren eingesetzt wurde. Vorzugsweise handelt es sich bei dem zur basischen Umesterung verwendeten Monoalkohol daher ebenfalls um Methanol oder Ethanol. Die basische Umesterung der Fettsäuretriglyceride erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C bis 65°C in Gegenwart eines basischen Katalysators. Der basische Katalysator wird erfindungsgemäß so ausgewählt, dass einerseits eine optimale Umesterung der Fettsäuretriglyceride zu Alkylester höherer Fettsäuren erfolgen kann. Ein anderer Gesichtspunkt bei der Auswahl des basischen Katalysators ist, dass dieser vorzugsweise ein Salz mit dem verwendeten sauren Katalysator bilden kann, das sich als Düngemittel einsetzen lässt. Vorzugsweise handelt es sich bei dem zur Umesterung der Fettsäuretriglyceride verwendeten basischen Katalysator um Kaliumhydroxid. Auch wasserfreies Natriumhydroxid oder Natriummethylat und andere alkalische Substanzen können als basischer Katalysator eingesetzt werden.

Das nach Umesterung in einer Kolonne erhaltene Umesterungsgemisch wird vor Überführung in die nächste Kolonne vorzugsweise vorgereinigt. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Umsetzungsgemisch zunächst in der Kolonne einer Phasentrennung unterworfen wird, wobei basischer Katalysator, nicht-umgesetzter Monoalkohol und das bei der Umesterung entstandene Glycerin als schwere Phase zumindest teilweise von dem in der leichten Phase vorhandenen Umesterungsgemisch abgetrennt werden. Das mittels Phasentrennung vorgereinigte Umesterungsgemisch wird dann aus der Kolonne, vor Überführung in die nachgeschaltete Kolonne, in einem Separator unter Verwendung von Wasser weiter aufgereinigt. Bei dem verwendeten Wasser handelt es sich vorzugsweise um pH-konditioniertes oder in anderer geeigneter Weise gepuffertes Wasser, insbesondere um gepuffertes Kondenswasser oder gepuffertes enthärtetes Wasser. Das erfindungsgemäß verwendete Wasser darf kein Calcium enthalten, da sonst Calciumseifen entstehen, die wegen ihrer amorphen Struktur jegliche Filtereinrichtungen bei der Produktion und der späteren Produktverwendung blockieren würden. Im Separator werden weitere Mengen von basischem Katalysator, nicht-umgesetztem Monoalkohol, Seife, Glycerin sowie das zur Reinigung verwendete Wasser vom Um-esterungsgemisch abgetrennt.

Das so vorgereinigte Umesterungsgemisch wird dann in eine nachgeschaltete Kolonne zur weiteren Umesterung der Fettsäuretriglyceride mit Monoalkohol überführt, insbesondere dann, wenn es noch nicht-umgesetzte Fettsäuretriglyceride enthält. Handelt es sich bei dem gereinigten Umesterungsgemisch um das Umesterungsgemisch der letzten Umesterungskolonne, bei dem nahezu alle Fettsäuretriglyceride in umgeesterter Form vorliegen, so wird dieses Umesterungsgemisch in mindestens einem weiteren Separator aufgereinigt. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das in der letzten Umesterungskolonne erhaltene Um-esterungsgemisch mindestens in drei nacheinander geschalteten Separatoren unter Verwendung von geeignetem Wasser aufgereinigt wird.

Anschließend wird das in den Separatoren gereinigte letzte Umesterungsgemisch in eine Trocknungsanlage überführt, wobei nochmals Restmengen an Wasser entfernt werden. Nach der Trocknung in der Trocknungsvorrichtung liegt das gewünschte Endprodukt Biodiesel in gereinigter Form vor und kann direkt als Kraftstoff eingesetzt werden.

Die in einer Kolonne mittels Phasentrennung erhaltene, vom Umesterungsgemisch abgetrennte schwere Phase, die nicht umgesetztem Monoalkohol, basischen Katalysator und Glycerin enthält, wird zur weiteren Aufreinigung und Trennung der Bestandteile aus der Kolonne in eine Ansäuerungsanlage überführt. Auch die in den Separatoren erhaltenen wässrigen Gemische aus nicht umgesetztem Monoalkohol, basischem Katalysator und Glycerin werden zur weiteren Aufreinigung und Trennung der Bestandteile in diese Ansäuerungsanlage überführt.

Erfindungsgemäß wird anstelle der in dieser Ansäuerungsanlage benötigten Säure, die üblicherweise frisch von außen zuzuführen ist, kosten- und energiesparend der kleine Teilstrom des sauren Katalysatorgemisches aus der sauren Veresterung eingesetzt, der zur laufenden geringfügigen Erneuerung des Katalysator-Schleppmittel-Gemisches ohnehin ausgeschleust werden muss.

Der enthaltene Schleppmittel-Anteil geht dabei zurück in die normale Glycerin-Aufreinigung. Die dann gereinigte Glycerinmenge geht als Schleppmittel zurück in den Katalysator-Kreislauf der sauren Veresterung, der auf diese Weise laufend erneuert wird.

In der Ansäuerungsanlage wird also das aus dem Veresterungsteil stammende saure Katalysatorgemisch mit der alkalischen schweren Phase zur Neutralisierung und Ansäuerung vereinigt, wobei etwa 1-10% des Gesamtgemisches aus der Veresterungsstufe und etwa 90-99% aus der Umesterungsstufe stammen. Nach An-

säuerung und hinreichender Verweilzeit zur Spaltung vorhandener Seifen in Fettsäure und Alkali wird das Gemisch aus der Ansäuerungs-
vorrichtung in einen Separator überführt.

5 In diesem Separator werden die durch die Seifenspaltung freigesetzten Fettsäuren in gereinigter Form abgetrennt. Die abgetrennten Fettsäuren werden direkt wieder in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt. Das verbleibende Restgemisch, das Glycerin, das sich aus
10 saurem Katalysator und basischem Katalysator bildende Salz und C₁-C₄-Monoalkohol sowie Wasser enthält, wird zur weiteren Aufreinigung aus dem Separator in eine Rektifikationsvorrichtung überführt.

In der Rektifikationsvorrichtung wird der restliche Monoalkohol in gereinigter Form vom Glycerin und den übrigen Bestandteilen abgetrennt und zur sauren Veresterung zurückgeführt. Der in die Veresterung zurückgeführte gereinigte Monoalkohol weist einen Wassergehalt von 1% bis 2% auf. Die Reinheit von extern zugeliefertem frischem Methanol liegt normalerweise bei über 99,85%, wobei der Wassergehalt unter 0,1% Wassergehalt liegt. Diese Qualität wird
15 zum Beispiel im Bereich der bereits niedrigen Säurezahlen der sauren Veresterung verwendet, wo ein möglichst niedriger Wassergehalt benötigt wird. Das ist jedoch nicht der Fall im Bereich höherer
20 Säurezahlen der sauren Veresterung, in welchem ohnehin größere Mengen Reaktionswasser entstehen (zum Beispiel 3-6% Wasser, bezogen auf das Fettsäuregemisch). Erfindungsgemäß kann daher
25 für diesen Bereich Methanol eingesetzt werden, das von der Rektifikation kommend einen wesentlich höheren Wassergehalt als 0,1%, nämlich 1,0 bis 2,0% Wasser, aufweist. So kann die Rektifikation mit wesentlich weniger Rücklauf an kondensiertem Methanol gefahren werden, was direkt den wesentlichen Dampfverbrauch des Gesamtverfahrens deutlich mindert.
30

Das in der Rektifikationsvorrichtung gleichzeitig anfallende, nahezu methanolfreie Gemisch, umfassend Glycerin, das aus den Veresterungs- und Umesterungs-Katalysatoren gebildete Salz sowie Reaktions- und Waschwasser, wird in eine Evaporationsvorrichtung überführt, wobei dort das Wasser in gereinigter Form von den anderen Bestandteilen, dem so genannten Rohglycerin, bestehend aus Glycerin und Salz, abgetrennt wird. Das gereinigte Wasser wird aus der Evaporationsvorrichtung abgeleitet, kondensiert und zu den Separatoren rückgeführt, wo es erneut zur Aufreinigung der Umesterungsgemische eingesetzt werden kann.

Das Rohglycerin wird dann über eine Trocknungs- und Destillationsvorrichtung, Filtriervorrichtung und Dünnschicht-Evaporationsvorrichtung aufgereinigt, wobei das ursprüngliche Gemisch aus saurem und basischem Katalysator unter Bildung eines als Düngemittel geeigneten Salzes abgeschieden wird. Ein kleiner Teilstrom des frischgewonnenen Glycerins wird als Ersatz für das ausgeschleuste Schleppmittel in die Veresterungsvorrichtungen zurückgeführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine Vorrichtung zur Herstellung von Alkylestern höherer Fettsäuren, insbesondere Biodiesel, umfassend in integrierter Kombination eine Veresterungseinheit mit mindestens zwei Veresterungsvorrichtungen zur Veresterung der freien Fettsäuren, eine mit der Veresterungseinheit verbundene nachgeschaltete Um-esterungseinheit mit mindestens zwei Umesterungsvorrichtungen zur Umesterung der Fettsäuretriglyceride, eine mit der Umesterungseinheit verbundene nachgeschaltete Aufreinigungseinheit zur Aufreinigung des hergestellten Biodiesels und eine mit der Umesterungseinheit verbundene nachgeschaltete Aufreinigungseinheit zur Aufreinigung und Trennung der in der Veresterungseinheit und/oder Umesterungseinheit und/oder Aufreinigungseinheit verwendeten Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufreinigungseinheit durch mindestens eine Zuleitung und mindestens eine

Ableitung mit der Veresterungseinheit verbunden ist, so dass in der Aufreinigungseinheit die in der Veresterungseinheit und der Umesterungseinheit verwendeten Mittel gleichzeitig aufgereinigt und getrennt und die zur Veresterung eingesetzten Mittel im Kreislauf in die Veresterungseinheit rückgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel ist in besonders vorteilhafter Weise geeignet, Biodiesel aus frischen und gebrauchten pflanzlichen, tierischen oder technischen Ölen oder Fetten herzustellen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist insbesondere eine Veresterungseinheit und eine damit verbundene nachgeschaltete Umesterungseinheit auf, so dass die in der Veresterungseinheit gebildeten Produkte in die Umesterungseinheit überführt und dort einer Umesterung unterzogen werden können.

Die erfindungsgemäße Veresterungseinheit weist in vorteilhafter Weise mehrere, insbesondere als Kolonnen ausgeführte Veresterungsvorrichtungen sowie mehrere, ebenfalls insbesondere als Kolonnen ausgeführte Umesterungseinheiten auf, wobei die Veresterungseinheit mindestens zwei und bis zu z.B. sieben getrennte Kolonnen und die Umesterungseinheit mindestens zwei und bis zu z.B. vier getrennte Kolonnen aufweisen. Die anmeldungsgemäße Vorrichtung erlaubt die variable Verwendung der einzelnen Veresterungs- und/oder Umesterungskolonnen. Die Anzahl der bei Betrieb der erfindungsgemäßen Vorrichtung tatsächlich verwendeten Kolonnen richtet sich dabei insbesondere nach der Beschaffenheit, das heißt Zusammensetzung und Reinheit, der eingesetzten fett- oder ölhaltigen Ausgangsgemische und nach der gewünschten Zusammensetzung und Reinheit des Endproduktes. Enthalten die Ausgangsgemische beispielsweise keine oder nur geringe Mengen an freien Fettsäuren, so kann die gesamte Veresterungseinheit, das heißt alle Kolonnen der Veresterungseinheit, von der übrigen erfindungsgemäßen Vorrichtung getrennt und abgeschaltet werden, so dass die Ausgangsgemische nur Umesterungsreaktionen unterwor-

fen werden. Umfasst das verwendete Ausgangsgemisch hauptsächlich freie Fettsäuren, jedoch keine oder nur geringe Mengen an Fettsäuretriglyceriden, so kann die gesamte Umesterungseinheit von der erfindungsgemäßen Vorrichtung getrennt und abgeschaltet werden, so dass nur Veresterungsreaktionen durchgeführt werden. Selbstverständlich lassen sich auch einzelne Kolonnen der Veresterungseinheit und/oder der Umesterungseinheit abschalten. So ist es beispielsweise möglich, pro Einheit nur zwei Kolonnen einzusetzen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel weist darüber hinaus zwei Aufreinigungseinheiten auf, wobei eine Aufreinigungseinheit (im Folgenden als Biodiesel-Aufreinigungseinheit bezeichnet) zur Aufreinigung und Gewinnung der Produkte, also Biodiesel, dient, während die zweite Aufreinigungseinheit (im Folgenden als Mittel-Aufreinigungseinheit bezeichnet) der Aufreinigung, Trennung und Rückgewinnung der in der Veresterungseinheit, der Umesterungseinheit und Biodiesel-Aufreinigungseinheit verwendeten Mittel dient. Die Biodiesel-Aufreinigungseinheit ist insbesondere mit der Umesterungseinheit verbunden, so dass die in der Umesterungseinheit gebildeten Produkte, also der Biodiesel aufgereinigt werden kann. Die Biodiesel-Aufreinigungseinheit ist darüber hinaus mit der Mittel-Aufreinigungseinheit verbunden, so dass die in der Biodiesel-Aufreinigungseinheit anfallenden Gemische, die die in der Veresterungseinheit und der Umesterungseinheit verwendeten Mittel sowie die in der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verwendeten Mittel umfassen, ebenfalls in der Mittel-Aufreinigungseinheit aufgearbeitet und gewonnen werden können. Bei den in der Veresterungseinheit eingesetzten Mitteln handelt es sich insbesondere um einen C₁- bis C₄-Monoalkohol, einen sauren Katalysator und ein Schleppmittel. Bei den in der Umesterungseinheit eingesetzten Mitteln handelt es sich um einen basischen Katalysator und den C₁- bis C₄-Monoalkohol. Bei den in der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verwendeten Mitteln handelt es sich insbesondere um Wasser.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit zur Aufreinigung von Mitteln sowohl mit der Umesterungseinheit als auch mit der Veresterungseinheit über Zuleitungen verbunden ist. Über die
5 Zuleitungen können jeweils in der Veresterungseinheit und in der Umesterungseinheit gebildete Gemische, die mittels Phasentrennung von den jeweiligen Produktgemischen in diesen Einheiten abgetrennt werden und die in diesen Einheiten verwendeten Mittel und Nebenprodukte umfassen, direkt in die Mittel-
10 Aufreinigungseinheit überführt und dort aufgereinigt und getrennt werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung erlaubt somit in vorteilhafter Weise die gleichzeitige Aufreinigung der zur Durchführung der Veresterungsreaktionen, der Umesterungsreaktionen und der Biodiesel-Aufreinigung verwendeten Mittel in der gleichen Aufreinigungseinheit. Dies führt dazu, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung
15 aufgrund des erheblich geringeren apparativen Aufwandes wesentlich kostengünstiger ist als andere im Stand der Technik bekannte Vorrichtungen zur Herstellung von Biodiesel, da beispielsweise die Veresterungseinheit nicht mit einer zusätzlichen Aufreinigungseinheit
20 kombiniert werden muss. Dadurch bedingt, verbilligt sich auch die Herstellung von Biodiesel in der erfindungsgemäßen Vorrichtung erheblich.

Die Mittel-Aufreinigungseinheit ist in vorteilhafter Weise zudem über
25 Ableitungen mit der Veresterungseinheit verbunden, über die die in dieser Aufreinigungseinheit getrennten, aufgereinigten und somit rückgewonnenen Mittel über Kreislaufsysteme insbesondere direkt in die Veresterungseinheit zurückgeführt und dort wieder verwendet werden können. Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung
30 von Biodiesel weist somit erfindungsgemäß mehrere integrierte Kreisläufe auf, die insbesondere der Aufreinigung, Trennung und Wiedergewinnung der zur Durchführung der Veresterungsreaktio-

nen, der Umesterungsreaktionen und/oder der Reaktionsgemisch-Aufreinigung verwendeten Mittel und deren Rückführung insbesondere in die Veresterungseinheit dienen, wobei die einzelnen Kreisläufe für die jeweils aufzureinigenden Mittel teilweise miteinander
5 kombiniert und teilweise voneinander getrennt sind. Diese in der erfindungsgemäßen Vorrichtung integrierten Kreisläufe erlauben eine fast vollständige Rückgewinnung der verwendeten Mittel und deren Wiederverwendung.

Die erfindungsgemäße Veresterungseinheit umfasst ein oder mehrere
10 Veresterungsvorrichtungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Veresterungseinheit 2 bis 8 miteinander verbundene, nacheinander geschaltete Veresterungsvorrichtungen. Vorzugsweise sind die Veresterungsvorrichtungen als Kolonnen ausgeführt. Die erfindungsgemäßen Kolonnen können geeignete Kolonnen-Einbauten, wie verstellbare oder bewegliche Kolonnenböden, Füllkörper, Flüssigkeitsverteiler, geordnete Packungen
15 aus Drahtgewebebändern, Rückflussverteiler und Tragroste aufweisen. Erfindungsgemäß kann die letzte Kolonne als Extraktionskolonne ausgeführt sein.

Die separaten Veresterungsvorrichtungen sind durch Zuleitungen miteinander verbunden, wobei eine Veresterungsvorrichtung jeweils
20 mit einer nachgeschalteten Veresterungsvorrichtung verbunden ist, so dass das in der Vorrichtung gebildete Reaktionsprodukt oder Veresterungsgemisch als leichte Phase in die nachgeschaltete Vorrichtung überführt werden kann. Erfindungsgemäß ist auch vorgesehen,
25 dass die jeweiligen Zuleitungen, die die hintereinander geschalteten Veresterungen miteinander verbinden, jeweils Abzweigungen aufweisen, die eine Veresterungsvorrichtung mit einer vorgeschalteten Veresterungsvorrichtung verbinden. Diese Abzweigungen gestatten
30 es somit in vorteilhafter Weise, einen Teilstrom des in einer Veresterungsvorrichtung gebildeten Produktgemisches in eine vorgeschaltete

te Veresterungsvorrichtung oder erneut in die gleiche Veresterungsvorrichtung zu überführen.

5 Erfindungsgemäß ist mindestens eine Veresterungsvorrichtung darüber hinaus über mindestens eine Zuleitung mit einer Mischvorrichtung verbunden, so dass ein in der Mischvorrichtung hergestelltes Gemisch aus C₁- bis C₄-Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittel in die entsprechende Veresterungsvorrichtung überführt werden kann.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass zwei oder mehr oder jede der Veresterungsvorrichtungen über separate Zuleitungen mit einer oder mehreren Mischvorrichtungen verbunden sind. Die einzelnen Veresterungsvorrichtungen können dabei jeweils mit einer separaten Mischvorrichtung oder auch mit
15 den gleichen Mischvorrichtungen verbunden sein. Auf diese Weise können unterschiedliche oder gleiche Gemische, die gleiche oder unterschiedliche Konzentrationen an Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittel enthalten, in die einzelnen Veresterungsvorrichtungen überführt werden.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Veresterungsvorrichtungen durch jeweils eine weitere Zuleitung miteinander verbunden sind. Über diese Zuleitungen kann zumindest ein Teilstrom der schweren Phase, die nach Veresterung in einer Kolonne mittels Phasentrennung erhalten wurde und die nicht-umgesetztes Glycerin, nicht-umgesetzten Monoalkohol und nicht-umgesetzten sauren Katalysator enthält, in die vorgeschaltete Kolonne überführt werden.
25

Diese weiteren Zuleitungen können erfindungsgemäß mit einer Trocknungsvorrichtung verbunden sein, in der Reaktionswasser und/oder Monoalkohol aus der schweren Phase entfernt werden.
30 Diese Trocknungsvorrichtungen können beispielsweise als Destillati-

onsvorrichtung zum Abdampfen eines Wasser-Monoalkohol-Gemisches oder als Molekularsieb beziehungsweise Mikrofilter zur Entfernung von Wasser als Permeat ausgeführt sein. Anschließend wird die von Wasser und/oder Monoalkohol befreite schwere Phase
5 in die vorgeschaltete Kolonne überführt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist also in einer bevorzugten Ausführungsform so konzipiert, dass nach erfolgter Veresterung in einer Kolonne nicht-umgesetzter saurer Katalysator, nicht-umgesetztes Glycerin und nicht-umgesetzter Monoalkohol jeweils in die vorge-
10 schaltete Kolonne überführt werden, während das in der Kolonne gebildete Veresterungsgemisch jeweils in die nachgeschaltete Kolonne überführt wird. Saurer Katalysator, Glycerin und Monoalkohol werden also von Kolonne zu Kolonne in gegenläufiger Richtung zu den Veresterungsgemischen transportiert. Dies und die Tatsache,
15 dass erfindungsgemäß mehrere Gemische aus saurem Katalysator, Glycerin und Monoalkohol getrennt in die Veresterungseinheit eingespeist werden können, wobei sich die Gemische bezüglich der Konzentrationen ihrer Komponenten unterscheiden können, aber auch gleich sein können, erlaubt es, in den einzelnen Kolonnen unter-
20 schiedliche Konzentrationen von saurem Katalysator, Glycerin und Monoalkohol einzusetzen. Dadurch ist es erfindungsgemäß möglich, mit abnehmendem Fettsäuregehalt den Monoalkohol-Gehalt zu erhöhen und die Konzentration des sauren Katalysators zu vermindern.

Erfindungsgemäß ist ferner vorgesehen, dass die letzte Veresterungsvorrichtung der Veresterungseinheit über mindestens eine Zu-
25 leitung mit der nachgeschalteten Umesterungseinheit verbunden ist, so dass die in der Veresterungseinheit, insbesondere der letzten Veresterungsvorrichtung gebildeten Produkte in die Umesterungsein-
30 heit überführt werden können.

In bevorzugter Ausführungsform umfasst die Umesterungseinheit der erfindungsgemäßen Vorrichtung mindestens 2 und maximal 6 miteinander verbundene, nacheinander geschaltete Umesterungsvorrichtungen. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Umesterungsvorrichtungen ebenfalls als Kolonnen ausgeführt sind. Jede Umesterungskolonne ist über mindestens eine Zuleitung mit einer Mischvorrichtung verbunden, über die ein in der Mischvorrichtung gebildetes Gemisch aus basischem Katalysator und C₁-C₄-Monoalkohol in die Umesterungskolonne eingespeist werden kann.

5 Jede Umesterungsvorrichtung ist darüber hinaus über jeweils eine separate Zuleitung mit der Mittel-Aufreinigungsvorrichtung, insbesondere einer Ansäuerungsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungseinheit verbunden. Über diese Zuleitungen wird ein in jeder Umesterungsvorrichtung vom gebildeten Umesterungsgemisch

10 mittels Phasentrennung abgetrenntes Gemisch, das insbesondere basischen Katalysator, Seifen, überschüssigen Monoalkohol und bei der Umesterung gebildetes Glycerin umfasst, direkt in die Ansäuerungsvorrichtung überführt, um diese Verbindungen aufzureinigen. Jede Umesterungsvorrichtung ist darüber hinaus über mindestens

15 eine Zuleitung mit der Biodiesel-Aufreinigungseinheit, insbesondere einem Separator der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verbunden, so dass das in einer Umesterungsvorrichtung gebildete Umesterungsgemisch nach teilweiser Aufreinigung mittels Phasentrennung in einen Separator der Biodiesel-Aufreinigungseinheit überführt und dort

20 weiter aufgereinigt werden kann. Nach erfolgter Aufreinigung wird das aufgereinigte Umsetzungsgemisch über eine Zuleitung zwischen Separator und der nachgeschalteten Umesterungsvorrichtung in die nächste Umesterungsvorrichtung überführt und dort erneut umgeestert. Die einzelnen Umesterungsvorrichtungen der Umesterungseinheit sind somit über jeweils einen Separator der Biodiesel-

25 Aufreinigungseinheit miteinander verbunden. Die letzte Umesterungsvorrichtung ist ebenfalls über eine Zuleitung mit einem Separator der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verbunden. Dieser Separator weist jedoch eine Zuleitung zu einem nachgeschalteten Separator

30

auf, so dass das in der letzten Umesterungsvorrichtung gebildete Umesterungsgemisch, bei dem es sich um Biodiesel handelt, weiter aufgereinigt werden kann. Das letzte Umesterungsgemisch wird in mindestens drei weiteren Separatoren aufgereinigt, die ihrerseits
5 jeweils über eine Zuleitung mit den Separatoren der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verbunden sind.

In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung umfasst die Biodiesel-Aufreinigungseinheit mindestens 4 miteinander verbundene, hintereinander geschaltete Separatoren sowie eine Trocknungsvorrichtung. In den Separatoren werden die Umesterungsgemische mittels
10 Wasserdampf von basischem Katalysator, überschüssigem Monoalkohol, bei der Umesterung gebildetem Glycerin und Restmengen von saurem Katalysator getrennt. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Separatoren über mindestens eine Zuleitung mit der Trocknungsvorrichtung der Biodiesel-Aufreinigungs-einheit verbunden
15 sind, über die das in den Separatoren von basischem Katalysator, Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittel abgetrennte Produktgemisch, d.h. Biodiesel, in die Trocknungsvorrichtung überführt werden. In der Trocknungsvorrichtung wird dann das gereinigte
20 Endprodukt Biodiesel erhalten.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Biodiesel-Aufreinigungseinheit über spezielle Zuleitungen mit der Mittel-Aufreinigungseinheit zur Aufreinigung der verwendeten Mittel verbunden ist. Dabei sind insbesondere die Separatoren der Biodiesel-Aufreinigungseinheit über eine Zuleitung mit der Ansäuerungsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungs-einheit verbunden, um das in den
25 Separatoren abgetrennte Gemisch aus basischem Katalysator, Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittel in die Mittel-Aufreinigungsvorrichtung, insbesondere die Ansäuerungsvorrichtung
30 zu überführen.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Mittel-Aufreinigungseinheit, die zur Aufreinigung der in der Veresterungseinheit, der Umesterungseinheit und der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verwendeten Mittel dient, mindestens eine

5 Trocknungsvorrichtung, eine Ansäuerungsvorrichtung, einen weiteren Separator, eine Rektifikationsvorrichtung, eine Evaporationsvorrichtung, eine Destillationsvorrichtung, eine Dünnschicht-Evaporationsvorrichtung und eine Filtrationsvorrichtung aufweist.

In vorteilhafter Weise ist die Mittel-Aufreinigungseinheit nicht nur mit

10 Umesterungseinheit und der Biodiesel-Aufreinigungseinheit, sondern über mindestens eine Zuleitung auch mit der Veresterungseinheit verbunden. Die Veresterungseinheit ist beispielsweise über eine Zuleitung mit der Trocknungsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungseinheit verbunden, die ihrerseits über eine weitere Zuleitung mit der Ansäuerungsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungseinheit verbunden ist. Über

15 diese Zuleitung werden die in der Veresterungseinheit mittels Phasentrennung erhaltenen wässrigen Gemische aus nicht-umgesetztem C₁- bis C₄-Monoalkohol, saurem Katalysator, Schleppmittel und bei der Veresterung gebildetem Wasser in die

20 Trocknungsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungseinheit überführt. In der Trocknungsvorrichtung werden die in der Veresterungseinheit erhaltenen Gemische weiter aufgereinigt, wobei insbesondere der C₁- bis C₄-Monoalkohol von den übrigen Bestandteilen der Gemische abgetrennt und über eine Zuleitung aus der Trocknungsvorrichtung

25 in die nachgeschaltete Rektifikationsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungseinheit überführt wird. Die Trocknungseinheit ist ferner über eine weitere Zuleitung mit der Ansäuerungseinheit verbunden, um einen kleinen Teilstrom des in der Trocknungsvorrichtung abgetrennten Gemisches aus saurem Katalysator, Schleppmittel und

30 Restmengen des C₁- bis C₄-Monoalkohols in die Ansäuerungsvorrichtung zu überführen.

- Die Ansäuerungsanlage ist über spezielle Zuleitungen auch direkt mit den Umesterungseinheiten und den Separatoren der Biodiesel-Aufreinigungseinheit verbunden. Über diese Zuleitungen werden die in den Umesterungsanlagen mittels Phasentrennung gebildeten Gemische und die in den Separatoren bei der Biodiesel-Aufreinigung gebildeten Gemische, die jeweils Wasser, Glycerin, Seifen, basischen Katalysator und überschüssigen, bei der Umesterung nicht umgesetzten Monoalkohol umfassen, in die Ansäuerungsanlage eingespeist.
- 5
- 10 Die Ansäuerungsanlage ist über eine Zuleitung mit dem Separator der Mittel-Aufreinigungseinheit verbunden. In diesem Separator erfolgt eine Abtrennung der aus dem Seifenanteil freigesetzten Fettsäuren, die über eine weitere Leitung aus dem Separator abgeführt und in die Veresterungseinheit rückgeführt werden. Der Separator ist
- 15 ferner über eine Zuleitung mit der Rektifikationsanlage der Mittel-Aufreinigungseinheit verbunden, um das im Separator gebildete wasserhaltige Gemisch aus saurem Katalysator, basischem Katalysator und erheblichen Mengen des Monoalkohols in die Rektifikationsanlage zu überführen.
- 20 In der Rektifikationsanlage erfolgt dann die Abtrennung des Monoalkohols aus dem wässrigen Gemisch und dessen weitere Aufreinigung. Über eine Ableitung, die die Rektifikationsanlage mit der Veresterungseinheit verbindet, wird der in der Rektifikationsanlage aufgereinigte Monoalkohol in die Veresterungseinheit rückgeführt und kann somit in der Veresterungseinheit erneut genutzt werden. Die Rektifikationsanlage ist ferner über eine Zuleitung mit der
- 25 Evaporationsanlage verbunden, um das in der Rektifikationsanlage vom Monoalkohol abgetrennte Gemisch, das Wasser, Restmengen von Glycerin sowie basischen und sauren Katalysator umfasst, zur weiteren Aufreinigung in die Evaporationsanlage zu überführen.
- 30

In der Evaporationsvorrichtung wird Wasser aus dem überführten Gemisch abgetrennt. Die Evaporationsvorrichtung verfügt über eine Zuleitung zur Kondensation, über die das in der Evaporationsvorrichtung abgetrennte Wasser wieder verflüssigt und von da aus in die Biodiesel-Aufreinigungseinheit überführt und dort, insbesondere in den Separatoren der Biodiesel-Aufreinigungseinheit, erneut genutzt werden kann. Die Evaporationsvorrichtung ist über eine weitere Zuleitung mit der Trocknungsvorrichtung der Mittel-Aufreinigungseinheit und der Destillationsvorrichtung verbunden, um das von Wasser befreite Rohglycerin, das Gemisch von Glycerin und saurem Katalysator und basischem Katalysator und Restmengen von Wasser weiter aufzureinigen.

In der Destillationsvorrichtung erfolgt eine Trennung des Glycerins von allen Begleitsubstanzen, hauptsächlich dem aus basischen und sauren Katalysatoren gebildeten Salz. Über eine Zuleitung, die die Destillationsvorrichtung mit einer Dünnschicht-Evaporationsvorrichtung verbindet, wird das Salz abgeleitet und das noch begleitende Glycerin zurückgewonnen. Das Salz ist als Düngemittel geeignet. Die Destillationsvorrichtung ist über eine Leitung mit einer Filtrationsvorrichtung verbunden. Über eine die Destillationsvorrichtung mit der Filtrationsvorrichtung verbindende Leitung wird das Reinglycerin in die Filtrationsvorrichtung überführt und dort weiter zu Pharmaglycerin für höchste Ansprüche aufgereinigt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Figuren 1 und 2 näher erläutert.

Figur 1 zeigt in schematischer Form eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel, umfassend eine Veresterungseinheit, eine Um-esterungseinheit, eine Aufreinigungseinheit zur Aufreinigung des hergestellten Biodiesels und eine Aufreinigungseinheit zur Aufreinigung und Trennung der in der Veresterungseinheit und der Umesterungseinheit verwendeten Mittel.

Figur 2 zeigt in schematischer Form eine weitere Ausführungsform der Veresterungseinheit.

- Die Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung 1 zur Herstellung von Biodiesel aus freie Fettsäuren enthaltenden, öl- und/oder fetthaltigen Ausgangsgemischen, die eine integrierte Biodiesel-Aufreinigungseinheit 6 und eine integrierte Mittel-Aufreinigungseinheit 8 aufweist. Die Vorrichtung 1 umfasst eine Veresterungseinheit 3 mit zwei als Kolonnen ausgeführten Veresterungsvorrichtungen 9 und 11. Die Veresterungskolonne 9 ist über eine Leitung 37 mit einer Mischvorrichtung 35 verbunden. Aus der Kolonne 9 führt eine Leitung 41 in die Veresterungskolonne (oder Extraktionskolonne) 11, so dass das in der Kolonne 9 erzeugte Veresterungsgemisch in die Kolonne 11 überführt werden kann. Die Veresterungskolonne 11 ist darüber hinaus mit einer Leitung 43 mit einem Vorratsgefäß 45 für den C₁-C₄-Monoalkohol verbunden, so dass frischer Monoalkohol in die Kolonne 11 eingespeist werden kann. Aus der Kolonne 11 führt die Leitung 47 in die Umesterungseinheit 5 mit zwei als Kolonnen ausgeführten Umesterungsvorrichtungen 15 und 17.
- Die Umesterungskolonne 15 und die Umesterungskolonne 17 sind jeweils über die Leitungen 65 und 67 mit der Mischvorrichtung 63 verbunden, die ihrerseits über die Leitungen 59 mit dem Vorratsbehälter 45 für den Monoalkohol und über die Leitung 61 mit dem Vorratsbehälter 53 für den basischen Katalysator verbunden sind. Die Kolonne 15 ist darüber hinaus über die Leitung 57 mit dem Vorratsbehälter 51 für ein zweites Ausgangsgemisch mit einem äußerst geringen Anteil freier Fettsäuren verbunden. Das in der Kolonne 15 erzeugte Umesterungsgemisch wird einer Phasentrennung unterworfen, wobei das vom Umesterungsgemisch abgetrennte wässrige Gemisch, das vorwiegend nicht umgesetzten Monoalkohol, Glycerin und den basischen Katalysator umfasst, über die Leitung 105 aus der Kolonne 15 in die Ansäuerungsvorrichtung 103 überführt wird.

Das in der Umesterungskolonne 15 erzeugte, mittels Phasentrennung vorgereinigte Umesterungsgemisch wird aus der Kolonne 15 über die Leitung 69 in den Separator 71 transportiert und dort weiter aufgereinigt.

- 5 Der Separator 71 erhält über die Leitung 93 Wasser aus dem Wasservorratsbehälter 55. Im Separator 71 wird das in der Kolonne 15 erzeugte Umesterungsgemisch weiter von dispergiertem beziehungsweise gelöstem Glycerin sowie basischem Katalysator und C₁-C₄-Monoalkohol befreit, das über die Leitung 107 in die Ansäuerungs-
10 rungsvorrichtung 103 überführt wird. Das im Separator 71 aufgereinigte Umsetzungsgemisch aus der Kolonne 15 wird über die Leitung 79 in die zweite Umesterungskolonne 17 überführt.

- Auch in der Umesterungskolonne 17 erfolgt eine Phasentrennung, wobei das mittels Phasentrennung abgetrennte Gemisch aus vor-
15 wiegend Glycerin, basischem Katalysator und Monoalkohol über die Leitung 106 in die Leitung 105 und dann in die Ansäuerungs-
vorrichtung 103 transportiert wird. Das in der Umesterungskolonne 17 gebildete, mittels Phasentrennung vorgereinigte Umesterungsgemisch wird über die Leitung 81 in den Separator 73 transportiert und dort
20 weiter vorgereinigt, wobei das im Separator 73 abgetrennte wässrige Gemisch aus Glycerin, saurem und basischen Katalysator sowie nicht umgesetztem C₁-C₄-Monoalkohol enthaltende Gemisch aus dem Separator 73 über die Leitung 109 in die Leitung 105 und von da aus in die Ansäuerungs-
25 vorrichtung 103 transportiert wird. Der Separator 73 wird über die Zuleitung 91, die mit der Separator-
vorrichtung 75 verbunden ist, mit Wasser beziehungsweise kondensiertem Wasserdampf versorgt. Das im Separator 73 gereinigte Umeste-
rungsgemisch aus der Umesterungskolonne 17 wird über die Leitung 83 in den Separator 75 überführt, der seinerseits über die Leitung
30 89, die mit dem Separator 77 verbunden ist, mit Wasser beziehungsweise kondensiertem Wasserdampf versorgt wird. Das im Separator 75 weiter aufgereinigte Umsetzungsgemisch wird dann über

die Leitung 85 in den Separator 77 überführt. Der Separator 77 wird über die Leitung 87 mit Wasser aus dem Wasservorratsbehälter 55 versorgt.

5 Nach erfolgter Aufreinigung des Umesterungsgemisches wird dieses über die Leitung 157 in die Trocknungsvorrichtung 159 überführt. Das während der Trocknung des gereinigten Umesterungsgemisches in der Trocknungsvorrichtung 159 gebildete Wasser wird über die Leitung 161 abgeführt, während die gebildeten Endprodukte über die aufgereinigten und aufkonzentrierten Endprodukte aus der
10 Trocknungsvorrichtung 159 über die Leitung 163 in den Vorratsbehälter 165 für das gewünschte Endprodukt transportiert wird.

Das in der Ansäuerungsvorrichtung 103 transportierte Gemisch aus Glycerin und den sauren und basischen Katalysatoren sowie nicht umgesetztem C₁-C₄-Monoalkohol wird über die Leitung 101 in den
15 Separator 113 überführt, wobei im Separator 113 eine Abtrennung der Fettsäuren erfolgt, wobei die abgetrennte Fettsäure über die Leitung 155 in die Leitung 21 überführt und von da aus in die Veresterungseinheit 3 rückgeführt wird. Das nach der Abtrennung der Fettsäure in den Separator 113 gebildete Gemisch wird über die Leitung
20 115 in eine Rektifikationsvorrichtung 117 überführt. Die Rektifikationsvorrichtung 117 erhält andererseits über die Leitung 125 in der Trocknungsvorrichtung 97 gebildeten nicht umgesetzten Monoalkohol aus der Veresterungseinheit 3. In der Rektifikationsvorrichtung 117 erfolgt eine weitere Aufreinigung des C₁-C₄-Monoalkohols. Das
25 in der Rektifikationsvorrichtung 117 nach Abtrennung des Monoalkohols gebildete Gemisch wird über die Leitung 119 in die Evaporationsvorrichtung 121 transportiert, in der das in den Separatoren eingespeiste Wasser aus dem wasserhaltigen Gemisch abgedampft, kondensiert und rückgewonnen und über die Leitung 123 zurück in
30 den Wasserbehälter 55 transportiert wird. Die restlichen Bestandteile des in der Evaporationsvorrichtung 121 erzeugten Gemisches werden über die Leitung 129 in die Trocknungsanlage 131 und von da

aus über die Leitung 193 in die Destillationsvorrichtung 135 transportiert. In der Destillationsanlage wird das Glycerin vom aus saurem und basischem Katalysator entstandenen Salz abgetrennt und über die Leitung 145 zur weiteren Aufreinigung in die Filtriervorrichtung 147 überführt. Vom mittels Filtration gereinigten Glycerin wird ein kleiner Teilstrom über die Leitung 149 in ein Glycerin-Vorratsgefäß 151 und von da aus über die Leitung 153 zu der Leitung 99 geführt, die die Trocknungsvorrichtung 97 mit dem Schleppmittelvorratsgefäß, d.h. Glycerin-Vorratsbehälter 23 verbindet, das heißt das in der Filtriervorrichtung gereinigte Glycerin wird somit in das Schleppmittelvorratsgefäß 23 überführt, aus dem das in der Veresterungseinheit 3 benötigte Schleppmittel Glycerin entnommen wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel ist somit so konzipiert, dass der in der Veresterungseinheit nicht umgesetzte C₁- bis C₄-Monoalkohol aus den eigentlichen Veresterungsvorrichtungen abgeleitet und in Aufreinigungsvorrichtungen überführt wird, in die auch der in der Umesterungseinheit abgeleitete, nicht umgesetzte Monoalkohol eingespeist wird. Der nicht umgesetzte Monoalkohol wird in der Aufreinigungsvorrichtung aufgereinigt und dann in den Monoalkohol-Vorratsbehälter überführt, aus dem der zur sauren Veresterung in der Veresterungseinheit benötigte Monoalkohol entnommen wird. Das in der Veresterungseinheit benötigte Schleppmittel wird in die gleichen Aufreinigungsvorrichtungen wie der nicht umgesetzte Monoalkohol eingespeist und kann von dort aus in den Schleppmittelvorratsbehälter, also den Glycerin-Vorratsbehälter, überführt werden und steht damit zur sauren Veresterung in der Veresterungseinheit zur Verfügung. Auch die für die saure und basische Katalyse verwendeten Katalysatoren werden, sofern sie nicht über interne Kreisläufe in vorgeschaltete Kolonnen rücküberführt werden, über die gleichen Aufreinigungsvorrichtungen geführt, wobei der saure Katalysator und der basische Katalysator nach Aufreinigung zur Umsetzung gebracht werden, wobei ein als Düngemittel geeignetes Salz erhalten wird.

Die Figur 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der Veresterungseinheit 3 mit den als Kolonnen ausgeführten Veresterungsvorrichtungen 9, 171, 173, 175, 177 und 11. Das zu veresternde Ausgangsgemisch wird dabei in die erste Veresterungskolonne 9 eingespeist. Nach Beendigung der Veresterung in Kolonne 9 wird das in Kolonne 9 erzeugte Veresterungsgemisch als leichte Phase über die Leitung 185 zur weiteren Veresterung in die nachgeschaltete Veresterungskolonne 171 überführt. Das nach Veresterung in Kolonne 171 gebildete Veresterungsgemisch wird dann zur weiteren Veresterung über die Leitung 187 in die nachgeschaltete Veresterungskolonne 173 und von da aus über die Leitung 189 in die nachgeschaltete Kolonne 175, dann über die Leitung 191 in die nachgeschaltete Kolonne 177 und schließlich über die Leitung 201 in die letzte Kolonne 11 überführt.

Die Veresterungseinheit 3 wird erfindungsgemäß aus den zwei getrennten Mischvorrichtungen 199 und 35 mit Gemischen der zur Veresterung benötigten Mittel, d.h. saurem Katalysator, Monoalkohol und Glycerin, versorgt. Die Mischvorrichtungen 199 und 35 sind ihrerseits über die Leitung 29 mit dem Glycerin-Vorratsbehälter 23, über die Leitung 31 mit dem Vorratsbehälter 25 für den sauren Katalysator und über die Leitung 33 mit dem Vorratsbehälter 27 für gebrauchten Monoalkohol verbunden und werden aus den Vorratsbehältern 23, 25 und 27 mit Glycerin, saurem Katalysator und Monoalkohol versorgt. Die in den Mischvorrichtungen 199 und 35 erzeugten Gemische, enthaltend sauren Katalysator, Glycerin und Monoalkohol, können sich bezüglich der Konzentrationen der Bestandteile unterscheiden.

Über die Leitung 169, die die Mischvorrichtung 199 mit der Kolonne 173 verbindet, wird das sauren Katalysator, Glycerin und Monoalkohol enthaltende Gemisch dann direkt in die Kolonne 173 eingespeist. Nach erfolgter Veresterung in Kolonne 173 wird die schwere Phase, die nicht-umgesetztes Glycerin, nicht-umgesetzten Monoalkohol und

nicht-umgesetzten sauren Katalysator enthält, mittels Phasentrennung von der das Veresterungsgemisch enthaltenden leichten Phase abgetrennt und über die Leitung 181 in die vorgeschaltete Kolonne 171 überführt. Auch in Kolonne 171 wird nach Veresterung eine
5 Phasentrennung durchgeführt, wobei die erhaltene schwere Phase über die Leitung 183 in die erste Kolonne 9 überführt wird.

Das in der Mischvorrichtung 35 erzeugte Gemisch aus Glycerin, Katalysator und Monoalkohol wird über die Leitung 37 direkt in die Veresterungskolonne 177 eingespeist. Auch hier erfolgt nach der Veresterung eine Phasentrennung, wobei ein Teilstrom der erzeugten
10 schweren Phase über die Leitung 193 in die vorgeschaltete Kolonne 175 überführt und ein Teilstrom der schweren Phase in die Kolonne 177 zurückgeführt wird. Die in Kolonne 175 nach erfolgter Veresterung und Phasentrennung erhaltene schwere Phase wird dann über
15 die Leitung 195 in eine Trocknungsvorrichtung 197 zur Abtrennung des Reaktionswassers transportiert und von da aus über die Leitung 201 in die Kolonne 175 zurückgeführt, wobei ein Teilstrom der gereinigten schweren Phase in die vorgeschaltete Kolonne 173 überführt wird.

20 Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, dass nach erfolgter Veresterung in einer Kolonne nicht-umgesetzter saurer Katalysator, nicht-umgesetztes Glycerin und nicht-umgesetzter Monoalkohol jeweils in die vorgeschaltete Kolonne überführt werden, während das in der Kolonne gebildete Veresterungsgemisch jeweils in die nachgeschaltete Kolonne
25 überführt wird. Saurer Katalysator, Glycerin und Monoalkohol werden also von Kolonne zu Kolonne in gegenläufiger Richtung zu den Veresterungsgemischen transportiert. Dies und die Tatsache, dass erfindungsgemäß zwei Gemische aus saurem Katalysator, Glycerin und Monoalkohol getrennt in die Veresterungseinheit
30 eingespeist werden, wobei sich die Gemische bezüglich der Konzentrationen ihrer Komponenten unterscheiden können, aber auch gleich sein können, erlaubt es, in den einzelnen Kolonnen un-

5 verschiedene Konzentrationen von saurem Katalysator, Glycerin und Monoalkohol einzusetzen. Dadurch ist es erfindungsgemäß möglich, mit abnehmendem Fettsäuregehalt den Monoalkoholgehalt zu erhöhen und die Konzentration des sauren Katalysators zu vermindern.

Ansprüche

1. Druckloses Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern höherer Fettsäuren, insbesondere Biodiesel, aus freie Fettsäuren enthaltenden Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemischen mit integrierter Kombination von saurer Veresterung und basischer Umesterung, umfassend
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- e) Ein- oder mehrmaliges Verestern der freien Fettsäuren in jeweils separaten, miteinander verbundenen Veresterungsvorrichtungen mit einem C₁- bis C₄-Monoalkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators und Glycerin als Schleppmittel bei 60°C bis 65°C unter Bildung eines Veresterungsgemisches,
 - f) teilweises Aufreinigen des Veresterungsgemisches durch teilweises Abtrennen von Schleppmittel, saurem Katalysator und nicht-umgesetztem C₁- bis C₄-Monoalkohol,
 - g) mindestens zweimaliges Umestern der Fettsäuretriglyceride in jeweils separaten, miteinander verbundenen Umesterungsvorrichtungen mit einem C₁- bis C₄-Monoalkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators bei 60°C bis 65°C unter Bildung eines Umesterungsgemisches, und
 - h) Aufreinigen des Umesterungsgemisches durch Abtrennen von basischem Katalysator, nicht-umgesetztem C₁- bis C₄-Monoalkohol und des bei der Umesterung gebildeten Glycerins durch Behandlung mit Wasser in mindestens einem Separator und anschließendes Trocknen,
- dadurch gekennzeichnet, dass der zum Verestern eingesetzte C₁- bis C₄-Monoalkohol, das zum Verestern eingesetzte Schleppmittel und das zur Aufreinigung des Umesterungsgemisches eingesetzte Wasser zumindest teilweise aus den Veresterungs- und Umesterungsgemischen gewonnen werden und dass die sauren und basi-

schen Katalysatoren nach Aufreinigung aus den Veresterungs- und Umesterungsgemischen unter Bildung eines als Düngemittel geeigneten Salzes umgesetzt werden.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die freie Fettsäuren enthaltende Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemische gebrauchte oder ungebrauchte, ungereinigte oder gereinigte pflanzliche, tierische oder technische Öle oder Fette oder Gemische davon mit einem Anteil freier Fettsäuren von 0% bis 100% sind.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die ungereinigten Öle oder Fette ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Soapstock, Brown Grease, Yellow Grease, technischem Talg, technischem Schmalz, Frittierölen, Tierfettabfällen, Speisetalg, ungereinigten pflanzlichen Rohölen, ungereinigten tierischen Fetten oder Gemischen davon.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die ungereinigten pflanzlichen Rohöle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Palmkernfett und Kokosfett.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei die ungereinigten Ausgangsgemische vor Veresterung gereinigt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die gereinigten Öle oder Fette Raffinate oder Halbraffinate pflanzlicher oder tierischer Öle oder Fette sind.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die pflanzlichen oder tierischen Öle oder Fette ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Palmkernfett und Kokosfett.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Veresterungsvorrichtung eine Kolonne mit oder ohne Füllkörper oder Packungen aus Drahtgewebe ist.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zur Veresterung eingesetzte C₁- bis C₄-Monoalkohol Methanol oder Ethanol ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zur Veresterung eingesetzte saure Katalysator Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure ist.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die freien Fettsäuren in Abhängigkeit vom Fettsäuregehalt der Ausgangsgemische 2- bis 8-mal in miteinander verbundenen, hintereinander geschalteten separaten Kolonnen verestert werden.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das erhaltene Veresterungsgemisch aus einer Kolonne in die der Kolonne nachgeschaltete Kolonne überführt und dort nach Zugabe eines Schleppmittels, Monoalkohol und sauren Katalysators umfassenden Gemisches erneut verestert wird.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei den separaten Kolonnen unterschiedliche Mengen des sauren Katalysators zugegeben werden.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei ein Teil des Veresterungsgemisches aus einer Kolonne in die der Kolonne nachgeschaltete Kolonne überführt und ein Teil davon in die der Kolonne vorgeschaltete Kolonne rückgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei das Veresterungsgemisch vor Überführung in die nachgeschaltete Kolonne teilweise gereinigt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei ein Gemisch enthaltend Schleppmittel, sauren Katalysator, nicht-umgesetzten Monoalkohol und während der Ver-esterung gebildetes Wasser als schwere Phase mittels Phasentrennung vom Veresterungsgemisch abgetrennt und in Vorrichtungen zur Aufreinigung und Trennung der Bestandteile des Gemisches überführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die schwere Phase zur Abtrennung von Monoalkohol und Wasser in eine Trocknungsvorrichtung überführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei in der Trocknungsvorrichtung Wasser in Molekularsieben oder Mikrofiltern abgetrennt oder ein Monoalkohol-Wasser-Gemisch mittels Destillation abgedampft wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei der Monoalkohol und/oder das Monoalkohol-Wasser-Gemisch aus der Trocknungsvorrichtung zur weiteren Aufreinigung in eine Rektifikationsvorrichtung überführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der in der Rektifikationsvorrichtung aufgereinigte Monoalkohol, der einen zur Verwendung in Kolonnen mit einem höheren Fettsäuregehalt geeigneten Wasser-Anteil von etwa 1% bis 2% aufweist, aus der Rektifikationsvorrichtung in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei ein Teilstrom des in der Trocknungsvorrichtung nach der Abtrennung von Monoalkohol und Wasser erhaltenen Gemisches enthaltend Schleppmittel und sauren Katalysator aus der Trocknungsvorrichtung in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt und ein Teilstrom davon in eine Ansäuerungsvorrichtung überführt wird.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das nach der Veresterung in der letzten Veresterungskolonne erhaltene Veresterungsgemisch in eine Extraktionskolonne überführt und dort unter Verwendung von reinem Monoalkohol oder einem Monoalkohol-Schleppmittel-Gemisch zur Entfernung von nicht-veresterten freien Fettsäuren extrahiert wird.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei nach der letzten Veresterung in der letzten Veresterungskolonne oder nach Extraktion in der Extraktionskolonne ein Veresterungsgemisch erhalten wird, bei dem nahezu alle freien Fettsäuren verestert sind und das eine Säurezahl von etwa 1 bis 0,5 und einen Wassergehalt von maximal 0,5% aufweist.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das Veresterungsgemisch zur basischen Umesterung der Fettsäureglyceride in eine mit der letzten Veresterungskolonne oder der Extraktionskolonne verbundene Um-esterungsvorrichtung überführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei dem Veresterungsgemisch vor Umesterung ein oder mehrere Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemische mit einem Anteil freier Fettsäuren von 0% bis 1% zugegeben werden.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das dem Veresterungsgemisch zugegebene Ausgangsgemisch ein Raffinat oder Halbraffinat von Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Palmkernfett und Kokosfett oder ein Gemisch davon ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, wobei das umzuersternde Veresterungsgemisch und das gegebenenfalls zugegebene Ausgangsgemisch in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gesamtgemisches 2- bis 6-mal in miteinander verbundenen,

hintereinander geschalteten separaten Umesterungsvorrichtungen umgeestert werden.

28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei die Umesterungsvorrichtungen Kolonnen mit oder ohne Füllkörper oder Packungen aus Drahtgewebe sind.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, wobei der zur Umesterung verwendete C₁- bis C₄-Monoalkohol Methanol oder Ethanol ist.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 29, wobei der zur Umesterung verwendete basische Katalysator Kaliumhydroxid, NaOH oder Na-Methylat ist.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 30, wobei das in einer Kolonne erhaltene Umesterungsgemisch vorgereinigt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei mittels Pha-sentrennung ein Gemisch aus Monoalkohol, basischem Katalysator und Glycerin als schwere Phase vom Um-esterungsgemisch abgetrennt und zur weiteren Aufreinigung und Trennung der Bestandteile in die Ansäuerungsanlage und danach in einen nachgeschalteten Separator überführt wird.

33. Verfahren nach Anspruch 21 oder 32, wobei in der Ansäuerungsanlage die vom Umesterungsgemisch abgetrennte schwere Phase mit dem Teilstrom des nach der Veresterung abgetrennten und in die Ansäuerungsanlage überführten Gemisches aus Schleppmittel und saurem Katalysator gemischt wird, wobei der Teilstrom so bemessen ist, dass der basische Katalysator der schweren Phase neutralisiert und die schwere Phase ausreichend angesäuert wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, wobei das vorgereinigte Umesterungsgemisch zur weiteren Aufreinigung in einen Separator überführt wird.
- 5 35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei im Separator ein Monoalkohol, Seife, basischen Katalysator und Glycerin umfassendes wasserhaltiges Gemisch unter Verwendung von Wasser vom Umesterungsgemisch abgetrennt wird.
- 10 36. Verfahren nach Anspruch 35, wobei pH-konditioniertes oder gepuffertes Wasser, insbesondere Kondenswasser oder enthärtetes Wasser eingesetzt wird.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 36, wobei das gereinigte Umesterungsgemisch aus dem Separator zur weiteren Umesterung in eine nachgeschaltete Umesterungskolonie überführt wird.
- 15 38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 36, wobei das gereinigte Umesterungsgemisch der letzten Umesterungskolonie aus dem Separator zur weiteren Aufreinigung in mindestens einen weiteren Separator überführt wird.
- 20 39. Verfahren nach Anspruch 38, wobei das Umesterungsgemisch aus dem mindestens einen weiteren Separator in eine Trocknungsvorrichtung überführt, getrocknet und aufgereinigt wird.
40. Verfahren nach Anspruch 39, wobei nach Aufreinigung in der Trocknungsvorrichtung ein Biodiesel entsprechendes Produktgemisch umfassend im Wesentlichen C₁- bis C₄-Alkylester der freien Fettsäuren und C₁- bis C₄-Alkylester der höheren Fettsäuren aus den Fettsäuretriglyceriden erhalten wird.
- 25 41. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 36 oder 38, wobei das im Separator vom Umesterungsgemisch abgetrennte wasserhal-

tige Gemisch von Monoalkohol, Seife, basischem Katalysator und Glycerin in die Ansäuerungsvorrichtung und dann in einen nachgeschalteten Separator überführt wird.

5 42. Verfahren nach Anspruch 32 oder 41, wobei in dem der Ansäuerungs-
vorrichtung nachgeschalteten Separator die während der Umesterung gebildeten Fettsäuren teilweise von den übrigen Bestandteilen des wasserhaltigen Gemisches abgetrennt und in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt werden.

10 43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei die übrigen Bestandteile des wasserhaltigen Gemisches aus dem Separator in die Rektifizierungsvorrichtung überführt werden.

15 44. Verfahren nach Anspruch 43, wobei in der Rektifizierungsvorrichtung der Monoalkohol von den übrigen Bestandteilen des wasserhaltigen Gemisches abgetrennt und in gereinigter Form, wobei der Anteil von Wasser etwa 1% bis 2%, vorzugsweise 0,1% beträgt, in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt wird.

45. Verfahren nach Anspruch 44, wobei die übrigen Bestandteile des wasserhaltigen Gemisches aus der Rektifizierungsvorrichtung in eine Evaporationsvorrichtung überführt werden.

20 46. Verfahren nach Anspruch 45, wobei in der Evaporationsvorrichtung Wasser abgetrennt und in die Separatoren rückgeführt wird.

47. Verfahren nach Anspruch 46, wobei das Glycerin, sauren Katalysator und basischen Katalysator umfassende Gemisch zur weiteren Aufreinigung in eine Destillationsvorrichtung überführt wird.

25 48. Verfahren nach Anspruch 47, wobei in der Destillationsvorrichtung das Glycerin von den Katalysatoren abgetrennt und nach Filtration mittels einer Filtriervorrichtung gereinigt und teilweise in die Veresterungsvorrichtung rückgeführt wird.

49. Verfahren nach Anspruch 47, wobei saurer und basischer Katalysator aus der Destillationsvorrichtung in eine Dünnschicht-Evaporationsvorrichtung überführt werden und eine Umsetzung zwischen saurem und basischem Katalysator unter Bildung eines als
5 Düngemittel geeigneten Salzes erfolgt.

50. Vorrichtung zur Herstellung von Biodiesel aus freie Fettsäuren enthaltenden Fettsäuretriglycerid-Ausgangsgemischen, umfassend in integrierter Kombination eine Veresterungseinheit (3) mit mindestens zwei Veresterungsvorrichtungen (9,171,173,175, 177,11) zur
10 Veresterung der freien Fettsäuren, eine mit der Veresterungseinheit verbundene nachgeschaltete Umesterungseinheit (5) mit mindestens zwei Um-esterungsvorrichtungen (15,17) zur Umesterung der Fettsäuretriglyceride, eine mit der Umesterungseinheit (5) verbundene nachgeschaltete Aufreinigungseinheit (6) zur Aufreinigung des her-
15 gestellten Biodiesels und eine mit der Umesterungseinheit (5) verbundene nachgeschaltete Aufreinigungseinheit (8) zur Aufreinigung und Trennung der in der Veresterungseinheit (3) und/oder Umesterungseinheit (5) und/oder Aufreinigungseinheit (6) verwendeten Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufreinigungseinheit (8) durch
20 mindestens eine Zuleitung (101) und mindestens eine Ableitung (127,153,155) mit der Veresterungseinheit (3) verbunden ist, so dass in der Aufreinigungseinheit (8) die in der Veresterungseinheit (3) und der Umesterungseinheit (5) verwendeten Mittel gleichzeitig aufgereinigt und getrennt und die zur Veresterung eingesetzten Mittel
25 im Kreislauf in die Veresterungseinheit (3) rückgeführt werden.

51. Vorrichtung nach Anspruch 50, wobei es sich bei den in der Veresterungseinheit (3) eingesetzten Mitteln um einen C₁- bis C₄-Monoalkohol, einen sauren Katalysator und ein Schleppmittel handelt, bei den in der Umesterungseinheit (5) eingesetzten Mitteln um
30 einen basischen Katalysator und den C₁- bis C₄-Monoalkohol und bei den in der Aufreinigungseinheit (6) verwendeten Mitteln um Wasser.

52. Vorrichtung nach Anspruch 50 oder 51, wobei die Veresterungseinheit (3) 2 bis 8 miteinander verbundene, nacheinander geschaltete Veresterungsvorrichtungen (9,171,173,175,179,11) aufweist.
53. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 52, wobei die Veresterungsvorrichtungen (9,171,173,175, 179,11) als Kolonnen ausgeführt sind.
54. Vorrichtung nach Anspruch 53, wobei die letzte Kolonne (11) als Extraktionskolonne ausgeführt ist.
55. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 54, wobei die Veresterungsvorrichtungen (9,171,173,175, 179,11) durch jeweils eine Zuleitung (41,185,187,189,191,201) zur Überführung der in einer Vorrichtung gebildeten Produkte als leichte Phase in die nachgeschaltete Vorrichtung verbunden sind.
56. Vorrichtung nach Anspruch 55, wobei die Zuleitungen (41,185,187,189,191,201) eine Abzweigung (39) zur Rückführung eines Teilstroms der in den Vorrichtungen (9,171,173,175,179,11) gebildeten Produkte in die gleiche oder in eine vorgeschaltete Veresterungsvorrichtung aufweisen.
57. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 56, wobei mindestens eine Veresterungsvorrichtung (9,171,173,175,179,11) über eine Zuleitung (37,169) mit einer Mischvorrichtung (35,199) zur Überführung eines in der Mischvorrichtung (35,199) erzeugten Gemisches aus C₁- bis C₄-Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittels in die Veresterungsvorrichtung (9,171,173,175,179,11) verbunden ist.
58. Vorrichtung nach Anspruch 57, wobei zwei oder mehr oder jede der Veresterungsvorrichtungen (9,171,173,175,179,11) über separate Zuleitungen (37,169) mit jeweils einer separaten Mischvorrichtung (35,199) zur Überführung von Gemischen mit gleichen oder unter-

schiedlichen Konzentrationen an C₁- bis C₄-Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittel in die Veresterungsvorrichtungen (9,171, 173,175,179,11) verbunden sind.

5 59. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 58, wobei die Veresterungsvorrichtungen (171,173,175, 179,11) durch jeweils eine Zuleitung (181,183, 193,195) zur Überführung zumindest eines Teilstroms der nach Veresterung in einer Veresterungsvorrichtung mittels Phasentrennung erhaltenen schweren Phase, enthaltend nicht-umgesetztes Glycerin, nicht-umgesetzten Monoalkohol und nicht-umgesetzten sauren Katalysator, in die vorgeschaltete Veresterungsvorrichtung (9,171,173,175,179) verbunden sind.

15 60. Vorrichtung nach Anspruch 59, wobei die Zuleitung (181,183,193,195) über eine Trocknungsvorrichtung (197) zur Entfernung von Wasser und/oder Monoalkohol aus der schweren Phase führt.

61. Vorrichtung nach Anspruch 60, wobei die Trocknungsvorrichtung (197) als Destillationsvorrichtung zum Abdampfen eines Wasser-Monoalkohol-Gemisches oder als Molekularsieb oder Mikrofilter zur Entfernung von Wasser als Permeat ausgeführt ist.

20 62. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 59 bis 61, wobei die Zuleitung (181,183,193,195) eine Abzweigung (203,205) zur Überführung eines Teilstroms der schweren Phase in die gleiche Veresterungsvorrichtung (171,173, 175,179,11) aufweist.

25 63. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 62, wobei die Veresterungsvorrichtungen (9,171,173, 175,179,11) über mindestens eine Zuleitung (47) mit der Umesterungseinheit (5) zur Überführung der in den Veresterungsvorrichtungen (9,11) gebildeten Produkte in die Umesterungseinheit (5) verbunden sind.

64. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 63, wobei die Umesterungseinheit (5) 2 bis 4 miteinander verbundene, nacheinander geschaltete Umesterungsvorrichtungen (15,17) aufweist.
- 5 65. Vorrichtung nach Anspruch 64, wobei die Umesterungsvorrichtungen (15,17) als Kolonnen ausgeführt sind.
- 10 66. Vorrichtung nach Anspruch 64 oder 65, wobei die Umesterungsvorrichtungen (15,17) durch mindestens eine Zuleitung (105,106) mit der Aufreinigungseinheit (6) zur Überführung der in den Umesterungsvorrichtungen (15,17) gebildeten Produkte in die Aufreinigungseinheit (6) verbunden sind.
- 15 67. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 66, wobei die Aufreinigungseinheit (6) mindestens 4 miteinander verbundene, hintereinander geschaltete Separatoren (71,73,75,77) und eine Trocknungsvorrichtung (159) zur Aufreinigung des erhaltenen Produktes aufweist.
- 20 68. Vorrichtung nach Anspruch 67, wobei die Separatoren (71,73,75,77) über eine Zuleitung (57) mit der Trocknungsvorrichtung (159) zur Überführung der in den Separatoren (71,73,75,77) von basischem Katalysator, Monoalkohol, saurem Katalysator und Schleppmittel abgetrennten Produkte in die Trocknungsvorrichtung (159) verbunden sind.
- 25 69. Vorrichtung nach Anspruch 67 oder 68, wobei die Trocknungsvorrichtung (159) eine Ableitung (163) für die in der Trocknungsvorrichtung (159) aufgereinigten Endprodukte aufweist.
70. Vorrichtung nach Anspruch 67 oder 68, wobei die Separatoren (71,73,75,77) über die Zuleitungen (107,109) mit der Aufreinigungseinheit (8) zur Überführung des in den Separatoren (71,73,75,77) abgetrennten Gemisches von basischem Katalysator, Monoalkohol,

saurem Katalysator und Schleppmittel in die Aufreinigungsvorrichtung (8) verbunden sind.

- 5 71. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 70, wobei die Aufreinigungseinheit (8) mindestens eine Trocknungsvorrichtung (97), eine Ansäuerungs-
vorrichtung (103), einen Separator (113), eine Rektifikations-
vorrichtung (117), eine Evaporations-vorrichtung (121), eine Destillations-
vorrichtung (131), eine Dünnschicht-Evaporations-
vorrichtung (139) und eine Filtrationsvorrichtung (147) aufweist.
- 10 72. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 50 bis 71, wobei die Veresterungsvorrichtungen (9,11) über mindestens eine Zuleitung (95) mit der Trocknungsvorrichtung (97) zur Überführung eines in den Vorrichtungen mittels Phasentrennung erhaltenen Gemisches aus nicht-umgesetztem C₁- bis C₄-Monoalkohol, saurem Katalysator und
15 Schleppmittel in die Trocknungsvorrichtung (97) verbunden sind.
- 20 73. Vorrichtung nach Anspruch 72, wobei die Trocknungsvorrichtung (97) über eine Zuleitung (125) mit der Rektifikationsvorrichtung (117) zur Überführung des in der Trocknungsvorrichtung abgetrennten C₁- bis C₄-Monoalkohol in die Rektifikationsvorrichtung (117) verbunden ist.
- 25 74. Vorrichtung nach Anspruch 72 oder 73, wobei die Trocknungsvorrichtung (97) über eine Zuleitung (101) mit der Ansäuerungs-
vorrichtung (103) zur Überführung des in der Trocknungsvorrichtung abgetrennten Gemisches aus saurem Katalysator, Schleppmittel und Restmengen des C₁- bis C₄-Monoalkohols in die Ansäuerungs-
vorrichtung (103) verbunden ist.
75. Vorrichtung nach Anspruch 71 oder 74, wobei die Ansäuerungs-
vorrichtung (103) über die Zuleitungen (107,109) mit den Separatoren (71,73,75,77) verbunden sind.

76. Vorrichtung nach Anspruch 74 oder 75, wobei die Ansäuerungs-
vorrichtung (103) über eine Zuleitung (111) mit dem Separator (113)
zur Überführung des in der Ansäuerungs-
vorrichtung (103) angesäu-
erten Gemisches in den Separator (113) verbunden ist.
- 5 77. Vorrichtung nach Anspruch 76, wobei der Separator (113) über
eine Ableitung (155) mit der Ver-esterungseinheit (3) zur Rückfüh-
rung der im Separator (113) abgetrennten Fettsäure in die Vereste-
rungseinheit (3) verbunden ist.
- 10 78. Vorrichtung nach Anspruch 76 oder 77, wobei der Separator
(113) über eine Zuleitung (115) mit der Rektifikationsvorrichtung
(117) zur Überführung des im Separator (113) gebildeten wasserhal-
tigen Gemisches aus saurem Katalysator, basischem Katalysator
und Restmengen des Monoalkohols in die Rektifikationsvorrichtung
(117) verbunden ist.
- 15 79. Vorrichtung nach Anspruch 78, wobei die Rektifikationsvorrich-
tung (117) über eine Ableitung (127) mit der Veresterungseinheit (3)
zur Rückführung des in der Rektifikationsvorrichtung (117) aufgerei-
nigten Monoalkohols in die Veresterungseinheit (3) verbunden ist.
- 20 80. Vorrichtung nach Anspruch 78 oder 79, wobei die Rektifikations-
vorrichtung (117) über eine Zuleitung (119) mit der Evaporationsvor-
richtung (121) verbunden ist.
81. Vorrichtung nach Anspruch 80, wobei die Evaporationsvorrich-
tung (121) eine Zuleitung (123) zur Überführung des in der Evapora-
tionsvorrichtung (121) gereinigten Wassers aufweist.
- 25 82. Vorrichtung nach Anspruch 80 oder 81, wobei die Evaporations-
vorrichtung (121) über Zuleitungen (129,133) mit der Trocknungsvor-
richtung (131) und der Destillationsvorrichtung (135) zur Überführung
des in der Evaporationsvorrichtung (121) abgetrennten Gemisches

von Glycerin, saurem Katalysator und basischem Katalysator in die Vorrichtung (135) verbunden ist.

5 83. Vorrichtung nach Anspruch 82, wobei die Destillationsvorrichtung (135) über eine Zuleitung (137) mit der Dünnschicht-Evaporationsvorrichtung (139) zur Überführung der in der Vorrichtung (135) abgetrennten sauren und basischen Katalysatoren in die Evaporationsvorrichtung (139) verbunden ist.

10 84. Vorrichtung nach Anspruch 83, wobei die Dünnschicht-Evaporationsvorrichtung (139) eine Leitung (141) zum Ableiten des als Düngemittel geeigneten Umsetzungsprodukt des basischen und sauren Katalysators aufweist.

15 85. Vorrichtung nach Anspruch 83, wobei die Destillationsvorrichtung (135) über eine Zuleitung (145) mit der Filtrationsvorrichtung (147) zur Überführung des Glycerins in die Filtrationsvorrichtung (147) verbunden ist.

20 86. Vorrichtung nach Anspruch 85, wobei die Filtrationsvorrichtung (147) über eine Ableitung (149) mit der Veresterungseinheit (3) zur teilweisen Rückführung des in der Filtrationsvorrichtung aufgereinigten Glycerins als Schleppmittel aufweist.

1 / 2

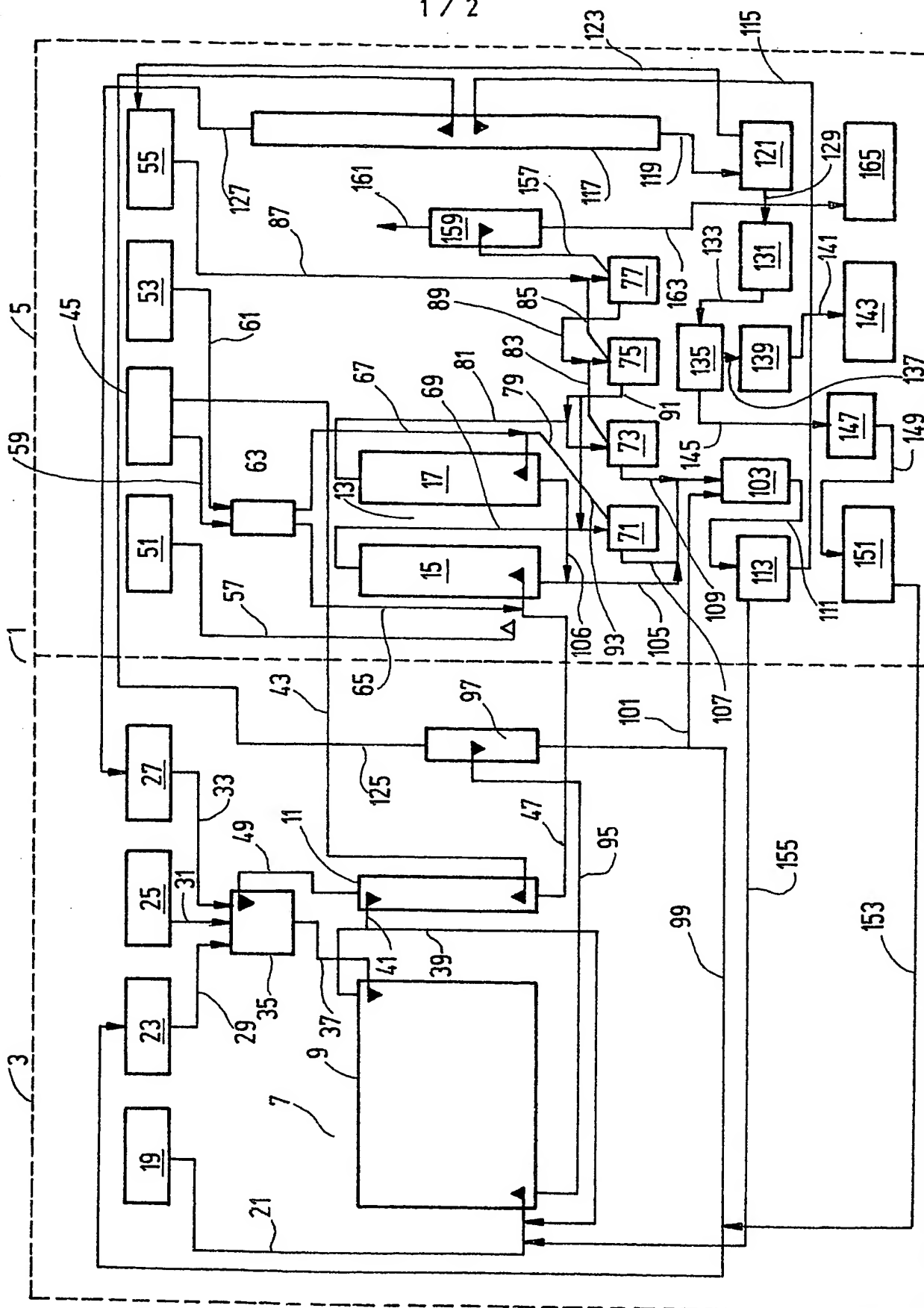


Fig. 1

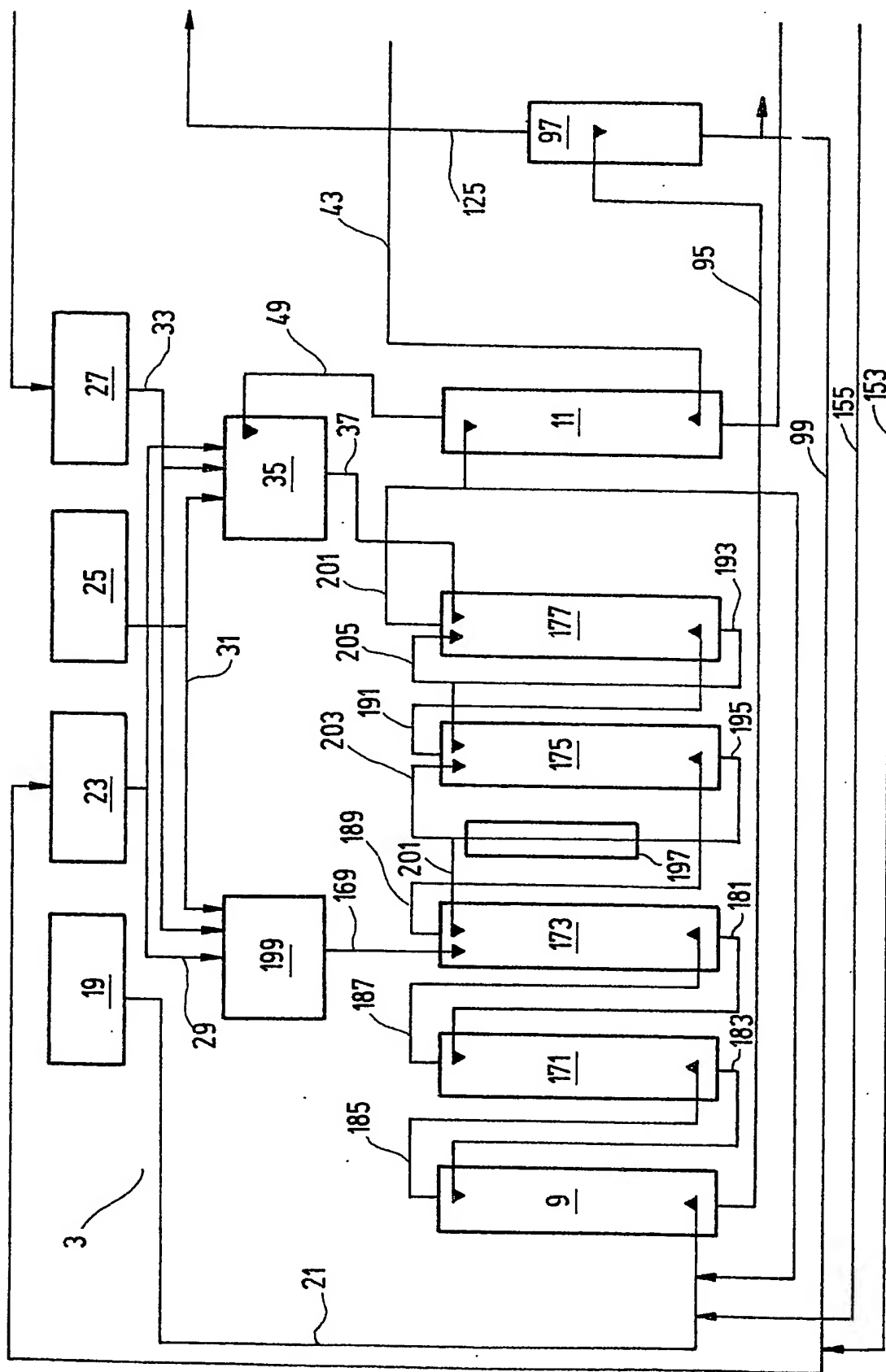


Fig.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/09965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/03 C07C69/52 C07C69/24 C11C3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 523 767 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 20 January 1993 (1993-01-20) | 50, 51, 63, 64, 66 |
| A | figure 1; example 1 | 1 |
| A | EP 0 127 104 A (HENKEL KGAA) 5 December 1984 (1984-12-05) page 3, line 21 - line 30 page 4, line 11 - page 6, line 6 page 7, line 20 - line 25 | 1, 50 |
| | -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2004

Date of mailing of the international search report

06/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/09965

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | GUTSCHE B: "TECHNOLOGIE DER METHYLESTERHERSTELLUNG ANWENDUNG FUER DIE BIODIESELPRODUKTION" FETT - LIPID, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 99, no. 12, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 418-427, XP000736920 ISSN: 0931-5985 page 421, right-hand column, paragraph 2 ----- | 1,50 |
| A | CANAKCI M ET AL: "BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS" TRANSACTIONS OF THE AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS, AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. SAINT JOSEPH, MICH, US, vol. 44, no. 6, 2001, pages 1429-1436, XP001092891 ISSN: 0001-2351 the whole document ----- | 1,50 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09965

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0523767 | A | 20-01-1993 | DE 4123928 A1 | 21-01-1993 |
| | | | AT 131469 T | 15-12-1995 |
| | | | DE 59204655 D1 | 25-01-1996 |
| | | | DK 523767 T3 | 29-01-1996 |
| | | | EP 0523767 A2 | 20-01-1993 |
| | | | ES 2083068 T3 | 01-04-1996 |
| <hr/> | | | | |
| EP 0127104 | A | 05-12-1984 | DE 3319590 A1 | 06-12-1984 |
| | | | BR 8402569 A | 23-04-1985 |
| | | | DE 3462698 D1 | 23-04-1987 |
| | | | EP 0127104 A1 | 05-12-1984 |
| | | | GB 2140817 A ,B | 05-12-1984 |
| | | | JP 60035099 A | 22-02-1985 |
| | | | MY 27887 A | 31-12-1987 |
| | | | PH 19123 A | 08-01-1986 |
| | | | US 4608202 A | 26-08-1986 |
| <hr/> | | | | |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Zeichen

PCT/EP 03/09965

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/03 C07C69/52 C07C69/24 C11C3/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 523 767 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 20. Januar 1993 (1993-01-20) | 50, 51, 63, 64, 66 |
| A | Abbildung 1; Beispiel 1 | 1 |
| A | EP 0 127 104 A (HENKEL KGAA) 5. Dezember 1984 (1984-12-05) Seite 3, Zeile 21 - Zeile 30 Seite 4, Zeile 11 - Seite 6, Zeile 6 Seite 7, Zeile 20 - Zeile 25 | 1, 50 |

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kardinal, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | GUTSCHE B: "TECHNOLOGIE DER METHYLESTERHERSTELLUNG ANWENDUNG FUER DIE BIODIESELPRODUKTION" FETT - LIPID, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 99, Nr. 12, 1. Dezember 1997 (1997-12-01), Seiten 418-427, XP000736920 ISSN: 0931-5985 Seite 421, rechte Spalte, Absatz 2 ----- | 1,50 |
| A | CANAKCI M ET AL: "BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS" TRANSACTIONS OF THE AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS, AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. SAINT JOSEPH, MICH, US, Bd. 44, Nr. 6, 2001, Seiten 1429-1436, XP001092891 ISSN: 0001-2351 das ganze Dokument ----- | 1,50 |

INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentamt

PCT/EP 03/09965

| Im Rechenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0523767 A | 20-01-1993 | DE 4123928 A1 | 21-01-1993 |
| | | AT 131469 T | 15-12-1995 |
| | | DE 59204655 D1 | 25-01-1996 |
| | | DK 523767 T3 | 29-01-1996 |
| | | EP 0523767 A2 | 20-01-1993 |
| | | ES 2083068 T3 | 01-04-1996 |
| EP 0127104 A | 05-12-1984 | DE 3319590 A1 | 06-12-1984 |
| | | BR 8402569 A | 23-04-1985 |
| | | DE 3462698 D1 | 23-04-1987 |
| | | EP 0127104 A1 | 05-12-1984 |
| | | GB 2140817 A ,B | 05-12-1984 |
| | | JP 60035099 A | 22-02-1985 |
| | | MY 27887 A | 31-12-1987 |
| | | PH 19123 A | 08-01-1986 |
| | | US 4608202 A | 26-08-1986 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.